

MTA
Doktori Értekezés

**Elemanalitikai és speciációs analitikai
módszerek kifejlesztése és alkalmazása
mezőgazdasági-környezetvédelmi célokra**

Heltai György

Szent István Egyetem, Gödöllő
Kémia és Biokémia Tanszék

Gödöllő
2005.

TARTALOMJEGYZÉK

1.	BEVEZETÉS	5
2.	IRODALMI ÁTTEKINTÉS	7
2.1.	Az atomspektroszkópiai elemanalízis fejlődésének történeti áttekintése	7
2.2.	Az emissziós színeképelemzés sugárforrásai	8
2.3.	A MIP fizikai és spektroszkópiai jellemzői	13
2.3.1.	A MIP előállításának és fenntartásának módja, eszközei	13
2.3.2.	A MIP kisülés kialakulása	16
2.3.3.	A MIP-plazma fizikai jellemzése (hőmérsékletek, elektronsűrűség, eltérések az LTE állapotól)	18
2.3.3.1.	Elektronhőmérséklet és elektronsűrűség	19
2.3.3.2.	Spektroszkópiai hőmérsékletek	20
2.3.4.	A MIP spektroszkópiai jellemzése (gerjesztési mechanizmus, a színekép jellege)	22
2.3.4.1.	Korona kisülési modell	22
2.3.4.2.	Radiatív-ionizációs-rekombinációs (RIR) modell	22
2.3.4.3.	Metastabil specieszek szerepe a gerjesztésben	23
2.3.4.4.	A MIP-színekép jellege	24
2.4.	A MIP analitikai kémiai alkalmazási lehetőségei	24
2.4.1.	Gázminták, illetve kémiai módszerrel fejleszthető gázok és gőzök betáplálása a MIP-be	25
2.4.1.1.	Hideg higanygőzfejlesztés	25
2.4.1.2.	Hidridfejlesztési technikák	25
2.4.1.3.	Nemfémes elemek gázfejlesztési mintabevitele	26
2.4.1.4.	Mintabevitel illékony fémvegyületek előállításával	28
2.4.2.	Zárt kisnyomású kisülési csőbe történő közvetlen mintabevitel	28
2.4.3.	Gázkromatográfiás effluensek betáplálása a MIP-be, a MIP-AES alkalmazása elemspecifikus gázkromatográfiás detektorként	29
2.4.4.	Mintabevitel a MIP-be termikus elpárologtatással	32
2.4.5.	Oldatporlasztásos mintabevitel a MIP-be, az elemspecifikus HPLC detektálás lehetőségei	35
3.	CÉLKITŰZÉSEK	41
4.	KÍSÉRLETI MÓDSZEREK ÉS ESZKÖZÖK KIDOLGOZÁSA MIP-OES CÉLOKRA	43
4.1.	A mikrohullámmal indukált plazma létrehozására használt és kifejlesztett eszközök (generátorok, rezonátorok, torchok)	43
4.2.	Toroidális argon-MIP és diffúz hengeres hélium-MIP konfigurációk létrehozása különböző kisülési csövekben	44
4.3.	A toroidális argon-MIP és a diffúz hengeres hélium-MIP radiális hőmérséklet és sugárzási profilja	46
4.4.	Mintabeviteli eszközök kifejlesztése és optimalizálása toroidális argon-MIP-hez, illetve diffúz hengeralakú hélium-MIP-hez	53
4.4.1.	N ₂ -gázfejlesztési mintabevitel	53
4.4.1.1.	N ₂ -gázfejlesztési mintabevitel Kjeldahl-feltárással előállítható ammónium-sók oldataiból	53
4.4.1.2.	N ₂ -gázfejlesztési mintabevitel szilárdpróbas C/N-analizátorral atmoszférius hélium MIP-be	56
4.4.2.	Oldatminták betáplálása MIP-kisülésekbe	57
4.4.2.1.	Oldatminták betáplálása toroidális argon- és diffúz hengeralakú hélium-MIP- be elektrotermikus elpárologtatással	57
4.4.2.2.	Oldatminták betáplálása a MIP-be pneumatikus porlasztással	61

4.4.2.3.	Thermospray mintabetáplálás toroidális argon-MIP-be	62
4.4.2.4.	Mintabetáplálás nagynyomású hidraulikus porlasztással	63
4.4.3.	Szilárd minták betáplálása mikrohamvasztásos módszer alkalmazásával	68
4.5.	A MIP-OES célokra alkalmazott és kifejlesztett színeképtektáló és adatfeldolgozó rendszerek	70
4.5.1.	Kombinált monokromátor-képkalkotó detektor	71
4.5.2.	Monokromátorok kvarcszál- optikai csatolása MIP-sugárforráshoz	72
4.5.3.	A nitrogén (N ₂) molekuláris emissziójának mérésére alkalmazott spektrométerek	73
4.5.3.1.	ISONITROMAT-spektrométer	73
4.5.3.2.	PGS-2 rácsspektrográf CCD-detektorral ellátva	73
4.5.4.	Spectrametrics, SMI-III Y-plazma-spektrométer alkalmazása MIP-sugárforrásokhoz ..	73
5.	MIP-AES ELEMZÉSI ELEMENALITIKAI ÉS SPECIÁCIÓS ANALITIKAI MÓDSZEREK KIDOLGOZÁSA ÉS ALKALMAZÁSA	75
5.1.	Fémes és nemfémes elemek meghatározása oldatokból toroidális argon- és diffúz hélium-MIP-ben grafitkemencés elektrotermikus mintabevitel alkalmazásával	75
5.2.	Biológiai minták elemzése mikrohamvasztásos mintabevittel toroidális argon-MIP-ben illetve hengersizmetrikus hélium-MIP-ben	84
5.3.	¹⁵ N-izotópos nyomjelzéses módszerek fejlesztése a stabil nitrogénizotópok (¹⁵ N, ¹⁴ N) MIP-OES detektálásával	86
5.4.	Speciációs analitikai módszer kidolgozása HPLC-NHP-MIP-AES csatolással Cr(III)/Cr(VI) meghatározásához	98
5.5.	Mintaelőkészítési módszerek fejlesztése biológiai minták környezetanalitikai és speciációs elemzéséhez	109
5.5.1.	Mérsékelt túlnyomáson működő mikrohullámú feltáró berendezés kifejlesztése biológiai minták feltárása	109
5.5.2.	Üledék- és talajminták nehézfém tartalmának környezeti mobilitás szerinti frakcionálására alkalmas szekvens extrakciós módszer kidolgozása szuperkritikus CO ₂ és szubkritikus H ₂ O oldószerekkel	111
6.	ÖSSZEFOGLALÁS	114
6.1.	Előzmények	114
6.2.	Eredmények	115
6.2.1.	Toroidális argon-MIP és hengersizmetrikus hélium-MIP megvalósítása	115
6.2.2.	A hőmérséklet és az emisszió radiális eloszlásának meghatározása	115
6.2.3.	Mintabeviteli rendszerek kifejlesztése	115
6.2.3.1.	N ₂ -gázfejlesztési módszerek	116
6.2.3.2.	Módszerek kidolgozása oldatminták betáplálására	116
6.2.3.3.	Szilárd minták betáplálása	116
6.2.4.	Detektáló rendszerek kifejlesztése	116
6.2.5.	Analitikai módszerek kidolgozása	116
6.2.5.1.	Grafitkemencés elektrotermikus mintabetáplálásra alapozott elemzési módszer fémes és nemfémes elemek meghatározására	116
6.2.5.2.	Éghető biológiai minták elemzése mikrohamvasztásos mintabevitelre alapuló módszerrel	117
6.2.5.3.	MIP-OES módszer gáz, szilárd és Kjeldahl feltárással nyerhető oldatminták össznitrogén tartalmának és stabil nitrogénizotóp-összetételének (¹⁵ N/ ¹⁴ N) meghatározására	117
6.2.5.4.	HPLC rendszerhez illeszthető oldatos elemzési módszer nagynyomású hidraulikus porlasztó (NHP) és toroidális argon, illetve hengeres MIP-kisülések összekapcsolása révén	118
6.2.5.5.	Biológiai minták mikrohullámú feltárása mérsékelt túlnyomáson	118

6.2.5.6. Üledék- és talajminták nehézfémtartalmának környezeti mobilitás szerinti frakcionálására alkalmas szekvens extrakciós módszer kifejlesztése.....	118
--	-----

IRODALOMJEGYZÉK.....	120
-----------------------------	------------

FÜGGELÉK

1. Függelék.....	I
2. Függelék.....	IX
3. Függelék.....	XIII
4. Függelék.....	XVI
5. Függelék.....	XVIII
6. Függelék.....	XX
7. Függelék.....	XXV
8. Függelék.....	XXVIII
9. Függelék.....	XXXIII

1. BEVEZETÉS

A különböző kémiai elemek biológiai szerepének felderítése a XIX. század közepe óta központi kérdése a mezőgazdasági kutatásnak. A hatékonyabb termelési módszerek kialakítása érdekében a talajtan, az agrokémia és a különböző élettanok művelői a kutatások során óriási ismeretanyagot halmoztak fel, s kialakultak az élelmiszertermelést segítő kémiai vizsgálati metodikák. A XX. században a fokozódó iparosodás és urbanizáció miatti környezetterhelés hatására a biológusok és környezetkutatók körében fokozatosan kialakult az a meggyőződés, hogy a különböző elemek biogeokémiai ciklusainak feltérképezése ma már nélkülözhetetlen az egészséges és környezetünkkel harmóniában álló emberi életfeltételek megteremtéséhez. Ez a felismerés nagy mértékben kihatott az analitikai kémia módszereivel, eszközeivel szemben támasztott követelményekre is. Az elemanalitika e területen ma már nem elégedhet meg az elemspecifikus elemzési módszerek analitikai teljesítőképességének növelésével. Az új igények az analitikai kémiában is új fejlődési irányt jelöltek ki, az elmúlt másfél évtizedben kifejlődött az ún. speciációs analitika. Az elválasztási, szerkezetazonosítási módszerek és a nagyteljesítményű elemanalitika összekapcsolásával az élet- és környezettudományok igényei szerint választ kell adni arra a kérdésre, hogy a különböző elemek milyen kémiai formákban jelennek meg a környezetünkben, s ehhez szorosan kapcsolódik e formák biológiai hatásának a kérdése is. A kilencvenes években a fémek és félfémek biológiai-környezeti szerepének felderítésére irányuló kutatások intenzitása különösen megnövekedett. Ehhez kapcsolódóan az erről szóló szakirodalomban, s az analitikai kémiában is új nevezéktan kialakulása kezdődött, amely számos vita eredményeképpen egy 2000-ben kiadott IUPAC ajánlással [469] jutott nyugvópontra. A magyar szóhasználat még nem egyértelmű, s az elmúlt tíz év magyar nyelvű szakirodalmában a kémiai speciesz, a speciáció és a speciációs analitika fogalma gyakran keveredik, s találkozunk a műveleti speciáció kifejezés használatával is. A továbbiakban az IUPAC ajánlásnak megfelelően dolgozatomban a következő fogalmakat használom:

Kémiai speciesz: egy adott elem specifikus kémiai megjelenési formája a vizsgált rendszerben. A kémiai megjelenési formát meghatározhatja az izotópösszetétel, a vegyértékhéj elektronkonfigurációja, illetve az oxidációs állapot (iontöltés), továbbá a molekula ill. komplex szerkezete.

Elem speciáció (speciáció): egy adott elem mennyiségi megoszlása a rendszerben meghatározott kémiai specieszek között.

Speciációs analízis: egy vagy több egyedi kémiai speciesz azonosítására és mennyiségi meghatározására irányuló tevékenység.

Frakcionálás (műveleti speciáció): Agrobiológiai és környezetvédelmi területen a vizsgálandó rendszer bonyolultsága miatt a teljes elemspeciáció gyakorlatilag megoldhatatlan. Ilyenkor a biológiai hatás és a környezeti kockázat becsléséhez hasznos támpontot nyújt a meghatározandó anyagok osztályozása valamilyen fizikai (pl. szemcseméret, oldhatóság) vagy kémiai (pl. adott reagenssel szemben mutatott reakciókészség) tulajdonság szerint.

A fentiek értelmében az agrokémiai és környezetvédelmi kutatás ma nagymértékben igényli a fémek és nemfémek elemek meghatározására egyaránt alkalmas, elválasztási módszerekkel összekapcsolható elemanalitikai módszerek kifejlesztését, az összekapcsolás megoldását, s az ehhez szükséges mintakezelési-mintaelőkészítési technikák kidolgozását. Értekezésemben olyan spektrokémiai elemanalitikai rendszerek és eszközök kiépítéséről számolok be, amelyeket a fenti igények szem előtt tartásával fejlesztettem ki.

Ma az elemanalitikai módszerek legnagyobb része az atomspektroszkópia különböző ágain alapul. Analitikai módszer- és eszközfejlesztő munkám központi témájául ezért a mikrohullámmal indukált plazma (MIP) atomemissziós spektrometriát (AES) választottam, amely számos ígéretes adottsággal rendelkezik a speciációs analitika szempontjából a biológiai-környezetvédelmi gyakorlatban legjobban elterjedt induktív csatolású plazma atomemissziós és tömegspektrometriás módszerekkel szemben. Értekezésem első részében a MIP-sugárforrás spektrokémiai jellemzésével, s az ehhez alkalmazható mintabeviteli technikák kiépítésével foglalkozom, ezt követi a különböző célokra kifejlesztett elemanalitikai és speciációs analitikai módszerek leírása, s ezek agrokémiai és környezetanalitikai alkalmazásának ismertetése és eddigi eredményei.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. AZ ATOMSPEKTROSKÓPIAI ELEMALIZIS FEJLŐDÉSÉNEK TÖRTÉNETI ÁTTEKINTÉSE

Az atomspektroszkópia ma rendkívül változatos és hatékony eszközöket kínál a kémiai elemanalízis számára. Különböző módszereivel szinte a teljes periódusos rendszer meghatározása lehetséges a gyakorlati igényeknek megfelelő pontossággal és kimutatási képességgel a legkülönbözőbb mintaanyagokban. Az analitikai atomspektroszkópia fejlődése **Bunsen és Kirchhoff** munkásságával vette kezdetét [276], akik első ízben alkalmazták a lángban elpárologtatott oldatok és szilárd anyagok elemspecifikus fényemisszióját (illetve fényabszorpcióját) kvalitatív analízisre. **A spektrokémiai analízis módszereinek kialakulásában azóta is döntő jelentőségű a sugárzó plazmák előállítására alkalmas eszközök, az analitikai sugárforrások fejlesztése.** A plazmák fényemissziója, abszorpciója vagy fluoreszcenciája egyaránt felhasználható analitikai atomspektroszkópiai célokra, a plazmákban keletkező ionok tömegspektrometriás detektálása tovább szélesítette az analitikai alkalmazások lehetőségeit.

A különböző színképdetektálási módok közül hosszú ideig **az emissziós technika** dominált. Az atomemissziós spektroszkópia (AES) **már a 20. század első harmadában kvantitatív elemanalitikai módszerre fejlődött.** A különböző elektromos kisülések analitikai sugárforráskénti alkalmazása ekkor kezdődött. **A Glimm-, az ív- és a szikrakisülésekkel már 5-10000 K hőmérsékletű plazmákat lehetett előállítani, míg a lángokban mindössze 2-3000 K hőmérsékletet tudtak elérni,** amely csak a kis ionizációs energiájú elemek, az alkálifémek és alkáliföldfémek hatékony gerjesztéséhez volt elegendő. Az új sugárforrások már alkalmasak voltak a nagyobb ionizációs energiájú elemek gerjesztésére is, így segítségükkel **a kémiai emissziós színképelemzés hatékony sokelemes analitikai módszerre fejlődött,** s e fejlődése napjainkig is tart. **Az atomabszorpciós méréstechnika viszont jellegzetesen egyelemes, szekvens elemanalitikai módszerként az ötvenes években Walsh munkássága nyomán indult lendületes fejlődésnek** [503]. Eleinte a **lángokat** alkalmazták a porlasztással betáplált oldatok atomizációjára, később a különböző **elektrotermikus atomizátorok (ETA)** kifejlesztésével elvileg szilárdpróbás elemzésekre is mód nyílt, azonban **az atomabszorpciós spektrometria (AAS) a mai napig elsősorban oldatelemzési módszer maradt.** Az ETA-AAS kimutatási képessége hosszú ideig megközelíthetetlennek bizonyult az atomspektroszkópiai módszerek körében.

Az emissziós színképelemzés gyakorlatában eleinte az atmoszférikus nyomáson könnyen megvalósítható ív- és szikragerjesztés terjedt el, a különböző csökkentett nyomású gázkisüléseket csak speciális célokra alkalmazták. Az ív- és szikra sugárforrások igen alkalmasnak bizonyultak **szilárd minták közvetlen elemzésére,** s mindmáig a fémipari és közetelemzés legsikeresebb alkalmazási területük. Az elpárologtatási és inhomogenitási problémák azonban a szilárdpróbás elemzések teljesítőképességét behatárolták, s ezért a **hatvanas évektől kezdve a lángokhoz hasonlóan kezelhető, elektromágneses energiaközléssel létrehozható plazmafáklyák kifejlesztése és analitikai alkalmazása felé fordult a figyelem.** Ekkor kezdődött, és a mai napig és tart a nemesgázokban (Ar, He) induktív vagy kapacitív csatolással előállítható, atmoszférikus kisülések "karrierje" az **atomspektroszkópiában.** Greenfield [185], Vendt és Fassel [512] munkáiból vált közismertté, hogy az induktív csatolással előállított plazma (ICP) ideális sugárforrás oldatok elemzésére. A nagy térfogati sebességű ($10-20 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) argon gázba induktív úton jelentős (kW nagyságrendű) teljesítmény táplálható be, s ez elegendő a porlasztással bejuttatott oldatminták jó hatásfokú elpárologtatásához, ionizációjához és gerjesztéséhez. Az ICP-AES a hetvenes évektől kezdve rohamosan elterjedt az elemanalitikában. Kimutatási

képessége meghaladta a lángatomizációs AAS-ét, de elmaradt az ETA-AAS-étól, s **négy-öt nagyságrendben kalibrálható sokelemes meghatározásokra nyújtott lehetőséget.** Az ICP-ben kialakuló ionok tömegspektrometriás detektálásával (ICP-MS) a kimutatási képességet további nagyságrendekkel sikerült javítani, s ez ma már megközelíti, esetenként meg is haladja az ETA-AAS segítségével mérhető értékeket. E fejlődéssel párhuzamosan azonban kirajzolódtak az ICP-spektrometria korlátai is: **a berendezések ára magas, a nagy argonfogyasztás miatt üzemeltetésük is költséges, szilárd minták betáplálása, s a nemfémek elemek meghatározása problematikus.** Más sugárforrások fejlesztése ezért változatlanul szükséges maradt.

A hetvenes évek közepétől, az atmoszferikus nyomáson történő működtetésük technikai megoldása óta, a mikrohullámú energiaközléssel előállított plazma (MIP) sugárforrások fejlesztése és atomspektroszkópiai alkalmazása folyamatosan napirenden lévő kérdés. A MIP kisülés egyszerűbb és olcsóbb berendezésekkel megvalósítható, mint az ICP. **Egy nagyságrenddel kisebb elektromos teljesítménnyel és gázárammal is stabilan üzemeltethető.** Különösen előnyös, hogy **hélium gázzal is fenntartható,** s az ebben folyamatosan képződő metastabil állapotú részecskék hatékonyan segítik a nagy ionizációs energiájú nemfémek gerjesztését is. A kis plazmatérfogat, s a **csekély termikus kapacitás azonban nehézségeket okoz a mintabetáplálás folyamataiban** (deszolvatálás, párolgás, atomizáció), korlátozza a betáplálható anyagáram nagyságát. Ez a körülmény rendkívül "mátrixérzékeny" teszi ezeket a sugárforrásokat. E sajátságok hosszú ideig korlátozták a mikrohullámmal indukált plazma (MIP) analitikai alkalmazását is. E sugárforrás **eleinte főleg gázok és elektrotermikus elpárologtatással nyert száraz aeroszokok gerjesztésére bizonyult alkalmasnak.** Oldatporlasztással előállított nedves aeroszokok betáplálása csak az atmoszferikus nyomáson működő mikrohullámú kisülések megvalósítása után vált lehetségessé, azonban az ezekkel elérhető analitikai teljesítőképesség elmaradt az ICP-spektrometriától, s a könnyen ionizálható elemek már igen kis koncentrációban ($0,1-10\mu\text{gcm}^{-3}$) jelentős mátrixhatást okoznak. **A MIP-AES legsikeresebb alkalmazási területe mindmáig az elemspecifikus gázkromatográfiás detektálás,** mivel a MIP gázáramlási rendszere jól illeszthető gázkromatográfokéhoz, s benne a szerves vegyületeket alkotó nemfémek elemek (C, O, N, S, P, halogének) is jól gerjeszthetők. A mikrohullámú plazma kisülések előállításának eszköztára igen változatos, s a színeképedetektáló rendszer bonyolultsági foka is a feladatokhoz adaptálva választható meg. Mint emissziós sugárforrás lehetőséget kínál a sokelemes meghatározásokra is, ebben azonban nem versenyképes az ICP-spektrometriával. **A MIP-AES sokat ígérő alkalmazási területe az elemspecifikus detektálás,** s ennek jelentősége napjainkban a speciációs (forma azonosításos) elemzések iránti növekvő igények megjelenése óta fokozódott. Az ICP-AES nagy anyagáram-szükséglete, s magas üzemeltetési költségei miatt nem tekinthető optimálisnak az elválasztási módszerekkel való kapcsoláshoz. A jóval egyszerűbb eszközökkel megvalósítható **MIP-AES így nemcsak a gázkromatográfiában, hanem más gázfejlesztéses, illetve oldatos elválasztási módszerek esetében is ígéretes elemdetektálási módszernek látszik.** E célra történő alkalmazásához azonban megfelelő sugárforrások és mintabetáplálási technikák kidolgozása szükséges. Értekezésem első részében ezt a koncepciót követve olyan mikrohullámmal indukált plazma sugárforrások és mintabeviteli rendszerek kidolgozásáról számolok be, amelyek különböző elemspecifikus detektálási technikák alapjául szolgálnak, s főleg mezőgazdasági- és környezetanalitikai feladatok megoldására alkalmazhatók.

2.2. AZ EMISSZIÓS SZÍNKÉPELEMZÉS SUGÁRFORRÁSAI

A spektrokémiai elemzés sugárforrásai a kellően magas hőmérsékletű plazmák, a **részben ionizált sugárzó gázok** [62]. Minden atomspektroszkópiai vizsgálat kulcskérdése a minta bejuttatása a sugárforrásba, ahol a bejuttatott anyag elpárolog, részben vagy teljesen atomokra disszociál, kisebb-nagyobb mértékben ionizálódik és gerjesztődik. Az így létrehozott plazma

jellegzetesen nemegyensúlyi rendszer, a hőmérséklet, a részecskesűrűség, a nyomás, s az ionizáció foka térben és időben is változhat, s időben állandó stacionárius állapot fenntartása is csak akkor lehetséges, ha a betáplált anyag- és energiaáram megegyezik a veszteségekkel. Az ilyen rendszerek **fizikai leírását egyszerűsíti, ha feltételezhető a lokális termodinamikai egyensúly (LTE) érvényessége**, mivel így kis térfogatelemekben (pontokban) az állapotjelzők egyértelműen meghatározhatók. Ez esetekben feltételezhető, hogy kis térfogatelemekben **a különböző részecskék sebességeloszlása követi a Maxwell-Boltzmann összefüggést, s így a gerjesztett állapotok benépesítésére érvényes a Boltzmann eloszlás, azaz**

$$\frac{n_q}{n_o} = \frac{g_q}{g_o} \exp(-E_q / kT) \quad (1)$$

ahol n_q a gerjesztett állapotú részecskék sűrűsége, n_o az alapállapotú részecskék sűrűsége, g_q és g_o a fenti állapotok statisztikus súlyfaktora, E_q a gerjesztett állapot energiája, k a Boltzmann állandó és T a hőmérséklet. Az (1) egyenletnek a teljes részecskesűrűsége $\left(n = \sum_m n_m\right)$ vonatkoztatott alakja:

$$\frac{n_q}{n} = \frac{g_q \exp(-E_q / kT)}{Z_m} \quad (2)$$

ahol $Z_m = \sum_m g_m \exp(-E_m / kT)$ a megoszlási függvény.

Stacionárius állapotban lévő plazmában, egységnyi idő alatt egy adott energiaszintet elérő, illetve elhagyó részecskék száma egyenlő, azaz **az energiakicserélődési részfolyamatok egyenként is egyensúlyban vannak. A legfontosabb energiakicserélődési folyamatok a plazmákban a következők:**

- a) **Elsőfajú ütközések: atomok és nagyenergiájú semleges részecskék ütközése, amely az atomok gerjesztését okozza.**
- b) **Másodfajú ütközések: gerjesztett semleges részecskék ütközése más részecskékkel, melynek során sugárzás nélkül elvesztik gerjesztési energiájukat.**
- c) **Gerjesztés elektronokkal történő ütközéssel.**
- d) **Gerjesztési energia elvesztése elektronokkal történő ütközésekben.**
- e) **Gerjesztés fotonabszorpció révén.**
- f) **Gerjesztési energia elvesztése spontán, vagy indukált fotonemisszió révén.**

Az $a \rightleftharpoons b$, $c \rightleftharpoons d$ és $e \rightleftharpoons f$ egyensúlyok teljesülése esetén a Boltzmann eloszlás érvényessége elfogadható és definiálható a T egyensúlyi hőmérséklet. Lángokban és ívkisülésekben jó közelítéssel az energiakicserélődésben az $a \rightleftharpoons b$ egyensúly dominál, s a termikus egyensúly fennállása is jó közelítéssel elfogadható. Kis nyomású kisülésekben, ahol az elektronütközés és radiatív energiacsere sokkal nagyobb szerepet játszik, már nem fogadható el a termikus egyensúly, s ez esetben a különböző részecskék sebességeloszlására nem érvényes a Maxwell összefüggés.

A plazmákban gerjesztett állapotban lévő részecskék a fentiek szerint ütközésekkel vagy elektromágneses sugárzás kibocsátásával veszítik el energiájukat. Ez utóbbi esetben a $q \rightarrow p$ szintek között időegység alatt bekövetkező spontán átmenetek száma a

$$\frac{dN}{dT} = N_q \sum A_{qp} = N_q \cdot \nu_q \quad (3)$$

összefüggéssel számolható, ahol A_{qp} a q szintről a p szintre megengedett spontán átmenet valószínűsége, ν_q pedig a gerjesztett állapot élettartamának reciproka. A megengedett sugárzási átmenetek élettartama 10^{-8} s nagyságrendű. Ha nincs megengedett sugárzási átmenet, a gerjesztett állapot metastabil, s a részecske a gerjesztési energiáját ütközések révén veszítheti el. Kisnyomású kisülésekben az ilyen szintek élettartama elérheti a 10^{-1} másodpercet is. A $q \rightarrow p$ megengedett átmenetnek megfelelő emisszióból származó színeképvonal I_{qp} intenzitása

$$I_{qp} = A_{qp} n_{aq} h \nu_{qp} = A_{qp} h \nu_{qp} n_a (g_q/Z_a) \exp(-E_q/kT_{\text{exc}}) \quad (4)$$

ahol n_{aq} a gerjesztett állapotú atomi részecskék száma a (2) egyenletnek megfelelően, T_{exc} **pedig a gerjesztési hőmérséklet**, amely legegyszerűbben egy adott atom két színekvonalának intenzitásviszonyából határozható meg, ha az átmeneti valószínűségek és a gerjesztett állapotok statisztikus súlya ismert.

Ha a plazmába elegendő energiát táplálunk be, az atomok ionizációja egyre jelentősebb lehet:

$$n_{aj} = n_{ij} + n_o \quad (5)$$

$$S_{nj}(T_{\text{ion}}) = \frac{n_{ij} \cdot n_e}{n_{aj}} \quad (6)$$

$$\alpha_j = \frac{n_{ij}}{n_j} = \frac{n_{ij}}{n_{aj} + n_{ij}} \quad (7)$$

ahol j index a plazmában jelenlévő elemet jelenti, i az ionizált, a pedig az atomos állapotra utal, n_e pedig az elektronsűrűséget jelenti. $S_{nj}(T_{\text{ion}})$ az egyensúlyi állandót (Saha konstans), α_j pedig az ionizációs fokot jelenti. Az ionos állapotú atomok átmeneteiből származó színekvonalak intenzitása a (4) egyenlethez hasonló összefüggéssel számítható:

$$I_{qp}^+ = A_{qp}^+ h \nu_{qp}^+ (g_q^+/Z_{ij}) \alpha_j n_j \exp(-E_q^+/kT_{\text{ion}}) \quad (8)$$

ahol T_{ion} **az ionizációs hőmérséklet**.

A szabad és kötött elektronok kölcsönhatásai következtében a plazma széles hullámhossz tartományban **folytonos háttérsugárzást** is kibocsát. Ennek intenzitáseloszlása az alábbi kifejezéssel adható meg:

$$I_\nu d\nu = K n_e n_r r^2 / (T_e^{1/2} \exp(-h\nu/kT_e) d\nu (\text{szabad-szabad}) + K'(1/j^3) n_e n_z Z^4 / T_e^{3/2} \exp(U_j - h\nu)/(kT_e) (\text{szabad-kötött}) \quad (9)$$

ahol n_r az r töltésű atomok koncentrációja, Z a magtöltés és U_j a j kvantumszámú energiaszint ionizációs energiája és T_e **az elektronhőmérséklet**.

A plazmában az ionizáció általában nem teljes, s atomok, ionok, elektronok mellett mindig vannak jelen nagystabilitású **molekulák** (pl. N_2) és gyökök (pl. CN, NH, OH, NO, N_2^+ , AlO^+ , SiO stb.). E részecskék **rezgési és forgási energiaátmenetei szintén megjelenhetnek a színeképben**.

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}} = h\nu \quad (10)$$

ahol $\Delta E_e = 1-10$ eV, $\Delta E_{\text{vib}} = 0,25$ eV, $\Delta E_{\text{rot}} = 0,005$ eV. Az ultraibolya tartományban a rezgési és forgási átmenetek színekvonalai az elektronátmenetekre ráakódva jelenhetnek meg. A forgási energiaszintek benépesítése ugyancsak a Boltzmann egyenlettel adható meg:

$$N_m = N(g_m) / Z(T_{\text{rot}}) \exp(-E_{\text{rot}}/kT_{\text{rot}}) \quad (11)$$

$$E_{\text{rot}} = h c B_{\nu'} J(J+1) \quad (12)$$

ahol $B_{\nu'}$ a rotációs állandó, J' az m energiaszint rotációs kvantumszáma, T_{rot} **pedig az ún. rotációs hőmérséklet**, amely a semleges részecskék és ionok kinetikus energiáját jellemzi.

A fenti különböző energiakicserélődési folyamatokra vonatkozó összefüggésekből meghatározható hőmérsékletek a plazma kis térfogatelemeiben jó közelítéssel megegyeznek, ha az LTE feltételei teljesülnek. Az 1. táblázatban megadott [72] jellemző hőmérsékletek alapján megállapítható, hogy a lángok, az ív- és szikra kisülések közelítik meg legjobban az LTE feltételeit, de az ICP esetében sem állunk messze ettől. Ezzel szemben a MIP és a csökkentett nyomású kisülések (pl. Glimm) esetében az LTE koncepciója nem fogadható el.

1. táblázat

Az elektromos kisülésekben mérhető átlagos hőmérsékletek Kelvinben [72]

	T_{rot}	T_{exc}	T_{e}	T_{ion}	Állapot
Láng	2800	2800	2800	2800	LTE
Ív	5000	5000	5000	5000	LTE
Szikra	-	20000	20000	20000	LTE
ICP	4800	5000	6000	6000	\approx LTE
MIP	2000	4000	10000	6000	nem-LTE
Glimm	600	20000	30000	30000	nem-LTE

A különböző módon létrehozott plazmák a valóságban legjobb esetben is csak megközelítik a lokális termodinamikai egyensúly állapotát. Még ilyen esetben is számolni kell azzal, hogy a hőmérséklet és részecskesűrűség eloszlása térben inhomogén, ezért plazma alakját diagnosztikai méréseknél feltétlenül figyelembe kell venni.

A plazmák fizikai sajátosságai meghatározzák analitikai atomspektroszkópiai felhasználásuk lehetőségeit: a vizsgálandó minta bejuttatásának módját, az atomizáció és ionizáció fokát, az emisszióval vagy egyéb úton (abszorpció, fluoreszcencia, iondetektálás) nyerhető spektroszkópiai információk jellegét és minőségét, az analitikai módszer teljesítőképességét. Gyakorlati szempontból természetesen figyelembe kell vennünk a plazma előállításához, s a minta bejuttatásához szükséges berendezés létrehozásának és működtetésének bonyolultságát és költségeit. A 2. táblázatban összefoglaltam a fontosabb plazma típusok, s az ezekre alkalmazható spektroszkópiai eljárások fontosabb analitikai jellemzőit. Látható, hogy az alkalmazási terület és analitikai teljesítőképesség szempontjából igen széles a skála. Az is megfigyelhető, hogy a plazmafizikai jellemzők mellett figyelembe kell venni a plazma fenntartásához szükséges anyagáram és teljesítmény nagyságát, amely meghatározó a mintabetáplálás lehetőségei és a mátrixhatások szempontjából. Az analitikai feladat, s a rendelkezésre álló anyagi lehetőségek függvényében választható ki az adott feltételeknek megfelelő analitikai módszer. Az elmúlt két évtizedben legszélesebb körben az induktív csatolású plazma sugár- és ionforráskénti alkalmazása terjedt el. Az induktív csatolású plazmában fennáll az LTE-hez közeli állapot. A fenntartásához szükséges nagy anyagáram és teljesítmény lehetővé teszi, hogy jó kimutatási képességű, viszonylag csekély mátrixhatásnak kitett elemzési módszereket dolgozzunk ki az elemek széles körére, s emellett adva van a szekvens és szimultán sokelemes meghatározások lehetősége is. Ehhez képest a MIP lényeges eltéréseket mutat, távol van az LTE állapotától, csekély a betáplálható anyagáram és teljesítmény. Leglényegesebb különbséget az alacsony gázkinetikai hőmérséklet jelenti, amely azt mutatja, hogy a magas gerjesztési és elektronhőmérséklet ellenére kevés a párolgási és disszociációs folyamatokhoz a rendelkezésre álló termikus energia, ezért a mintabetáplálás nehézségekkel jár, s erősek a mátrixhatások. Ugyanakkor mind a beruházási, mind pedig a működési költségek a MIP esetében jóval kisebbek, mint az ICP-nél.

2. táblázat

Az atomspektroszkópiai célokra alkalmazható plazma típusok és fontosabb jellemzőik. Jelölések: AES atomemisziós spektrometria, AFS atomfluoreszcens spektrometria, AAS atomabszorpciós spektrometria, MS tömegspektrometria, LEI lézer erősítéses ionizáció, m mellékkomponens, ny. nyomelem, u.ny. ultranyomelem, (+) alacsony, (++) közepes, (+++) magas, (++++) nagyon magas.

Plazma típus (sugár-, atom-, ionforrás)	Spektro- szkópiai módszer	Mintatípus	Koncentráció- tartomány / Mátrixhatás	Kimutatási határ		Költségek	
				Relatív	Abszolút	Beszer- zési	Műkö- dési
Láng	AES AAS AFS LEI	folyadék folyadék (szilárd) folyadék folyadék	ny.(alkáli) / (+) ny. / (+) u.ny. / (++) u.ny. / (+)	$1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ $0,1-100 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	-	(+) (+) (++) (+++)	(+) (+) (+) (++)
Ív	AES MS	szilárd, folyadék szilárd	ny. / (+++) u.ny. / (+++)	$0,1-2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1-20 ng	(++) (+++)	(++) (++)
Szikra	AES MS	szilárd (folyadék) szilárd	ny. / (++) u.ny. / (+++)	$1-5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	10-100ng	(+++) (+++)	(+) (++)
Glimmkisülés (csökkentett nyomású kisülések)	AES AAS AFS MS LEI	szilárd, folyadék, gáz szilárd, folyadék, gáz szilárd, folyadék, gáz szilárd, gáz szilárd, gáz	ny. / (+) ny. / (+) u.ny. / (++) u.ny. / (+) u.ny. / (+)	$0,1-5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1-5 ng	(++) (+++) (+++) (++++) (+++)	(+) (+) (++) (++) (+++)
Lézerindukált plazma	AES AFS MS LEI	szilárd szilárd szilárd szilárd	m / (+) u.ny. / (++) u.ny. / (++) u.ny. / (+)	$1-10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1-10 pg	(++) (+++) (+++) (+++)	(+) (+) (++) (++)
Induktív csatolású plazma (ICP)	AES AFS MS	folyadék (szilárd, gáz) folyadék (szilárd, gáz) folyadék (szilárd, gáz)	ny. / (+) ny. / (++) u.ny. / (++)	$1-20 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-3}$ $0,01-1 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-3}$	(0,1-1 ng szilárd)	(+++) (+++) (++++)	(+++) (+++) (+++)
Mikrohullám- mal indukált plazma (MIP)	AES MS	gáz (folyadék) gáz (folyadék)	ny. / (+++) u.ny. / (+++)	$(2-40 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-3})$ folyadék	0,05-1 ng	(++) (+++)	(+) (++)
Kemence (elektro- termikus)	AES AAS	folyadék, szilárd folyadék, szilárd	ny. / (+++) u.ny. / (+++)	$0,005-5 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-3}$	0,1-100pg	(++) (+++)	(++) (++)

A 3. táblázatban összehasonlítottam az ICP és a MIP kisülés néhány üzemelési paraméterét. A MIP egyszerűbb és olcsóbb berendezéssel megvalósítható mint az ICP, és csekély a nemesgáz fogyasztása az ICP-hez viszonyítva. Előnyös az is, hogy a MIP héliummal is működtethető, s az ebben folyamatosan keletkező metastabil állapotú részecskék hatékonyan segítik a nagy ionizációs energiájú nemfémek gerjesztését. Így a MIP gázelemzések és nemfémek elemek vizsgálata esetén versenyképes alternatíva lehet az ICP-hez képest, de a hiányzó termikus energiát külső forrással pótolva (pl. elektrotermikus párologtatás) szilárd és folyadékminták vizsgálatára is alkalmassá tehető.

3. táblázat

AZ ICP és MIP kisülés üzemeltetési paramétereinek összehasonlítása [72]

Paraméter	ICP	MIP
Gerjesztő elektromos tér frekvenciája	5-40 MHz	$\geq 2,45 \text{ GHz}$
Betáplált elektromos teljesítmény	$\geq 1000 \text{ W}$	$\leq 200 \text{ W}$
Plazma fenntartó gázáram	Ar vagy N_2 $10-20 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$	Ar vagy He $0,1-2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$
Gáznyomás	1 bar	0,01-1 bar

2.3. A MIP FIZIKAI ÉS SPEKTROSKÓPIAI JELLEMZŐI

2.3.1. A MIP előállításának és fenntartásának módja, eszközei

A mikrohullámú energiaközléssel előállított plazmákat hosszú ideje alkalmazzák atomspektroszkópiai sugárforrásként [80, 111, 197, 428]. Kifejlődésükről és típusaikról számos kiváló összefoglaló munka látott napvilágot a hetvenes évektől kezdve [75, 79, 184, 314, 483, 523]. Eleinte katonai célokra készült radarberendezéseket alakítottak át, ma már **a mikrohullámú energiát általában magnetronokkal állítják elő szinte kizárólag a 2,45 GHz frekvencián működő generátorokkal**. A tápvonalon vagy koaxiális hullámvezetőn keresztül **kicsatolt energiát célszerűen kialakított rezonátorba táplálva hozzák létre a plazma keletkezéséhez és fenntartásához szükséges koncentrált nagyfrekvenciás elektromos térerősséget**. A rezonátorok általában megfelelően méretezett koaxiális vagy derékszögű hullámvezető részének tekinthetők. Történetileg az első szélesebb körű alkalmazást megért rendszer az ún. **kapacitív csatolású** (illetve egyelektródos) **plazma (CMP)**. Ez esetben a mikrohullámú energiát egy koaxiális hullámvezető belső részének nyitott végződésén elhelyezett elektródsapkára táplálják kapacitív úton, a hullámvezető másik nyitott végét hangolórúd zárja az impedancia illesztés céljából [111, 116, 428]. Az elektródsapkán hengeres lángjellegű plazmafáklya alakult ki, amely $2\text{--}4\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ argon, hélium vagy nitrogén gázáramban, 500 W körüli teljesítménnyel üzemeltethető, térfogata $1\text{--}5\text{ cm}^3$. A plazmát körülvevő térbe a koaxiális cső belsejébe vezetett kvarccsőön keresztül porlasztással táplálható a vizsgálandó oldat. [63, 72, 289]. A CMP plazmát a hatvanas évektől kezdve kereskedelmileg is forgalmazott spektrométerekbe is beépítve hosszú ideig használták oldatos elemzésre, azonban alkalmazását a könnyen ionizálható elemek által okozott erős mátrixhatás nehezítette, s mára már az ICP-spektrometria teljesen háttérbe szorította [16, 132, 179, 181, 249, 277, 327, 357, 358, 359, 364, 436, 465, 518, 519].

A szűkebb értelemben vett mikrohullámmal indukált plazmákat a CMP-nél kisebb teljesítménnyel (20-250 W) üregrezonátorokkal vagy felületi hullámkeltő rezonátorral (surfatron) állítják elő [236, 314, 523]. A plazma a rezonátorban a maximális elektromos térerősségű helyre bevezetett szigetelő (kvarc vagy egyéb, pl. alumíniumoxid-kerámia) kisülési csőben tartható fenn. Mivel az elektromos térerősség nagyon nagy frekvenciával periodikusan váltogatja irányát, a töltéssel bíró részecskék (elektronok, ionok) nem lépnek ki az edény falánál a plazmából. E plazmák fenntartásához az orvosi diatermiás célra használatos, viszonylag olcsón beszerezhető mikrohullámú generátorok kiválóan alkalmazhatók, de kereskedelmileg kaphatók kifejezetten e célra gyártott generátorok is [96, 161, 314, 472, 523]. A rezonátor üregekben a mikrohullámból keltett állóhullámmal koncentrálnak a plazma fenntartásához szükséges térerősség, s az optimális energiaközlés érdekében gondoskodni kell a rezonátor és a transzmissziós vonal impedanciájának (általában $50\ \Omega$) illesztéséről, s a plazma begyújtása utáni hangolási lehetőségről. Ha az illesztés megtörtént és az üreg rezonancia frekvenciáját a magnetron (generátor) frekvenciájához hangoltuk (rezonancia állapot), a rezonátorból a minimális energia reflektálódik a generátor felé, s a plazmába irányuló hasznos teljesítmény maximális. A plazma begyújtás utáni hangolásához ezért a generátor és a transzmissziós vonal közé be kell iktatni egy iránycsatolót, ellátva a kicsatolt és a visszavert teljesítmény mérésére alkalmas mérőszondákkal [472]. Az energiaközlés hatékonyságát a rezonátor jósági tényezőjével jellemezhetjük. Értékét megkapjuk, ha az egy rezgési ciklus során tárolt és a veszteségekben eltűnő energiák hányadosát megszorozzuk kettővel [15]. A rezonátor működésének módját az üreg geometriája és anyaga¹, továbbá a mikrohullámú energia becsatolásának módja határozza meg. **A rezonanciát általában**

¹ Minél kisebb az elektromos és a mágneses tér behatolási mélysége a hullámvezető anyagába, annál kisebb az energiavesztés. Legjobban az ezüst és a réz alkalmazható, az ezüstöt gyakran csak bevonatként alkalmazzák a rezonátor belső falán [7].

transzverzális elektromos TE (mnp) vagy transzverzális mágneses TM (mnp) térerősség rezgésekkel hozzák létre, de előfordul a hibrid TEM (m,n,p) üzemmód is. Az m,n,p számhármassal a hullámkép térbeli alakját, a hullám módusát, azaz a különböző irányokba eső félhullámok számát határozza meg.

A MIP sugárforrások kifejlesztésének története nagyrészt a rezonátor konstrukciójának története. Az egymást követő típusok a következők:

- **Négyszögkeresztmetszetű tölcseres szűkítésű tápvonal üregek**, TE (013) módussal [80, 160, 329]. Ezekkel a csökkentett nyomású gázokban (< 6 kPa) lehetett stabil MIP kisülést fenntartani.

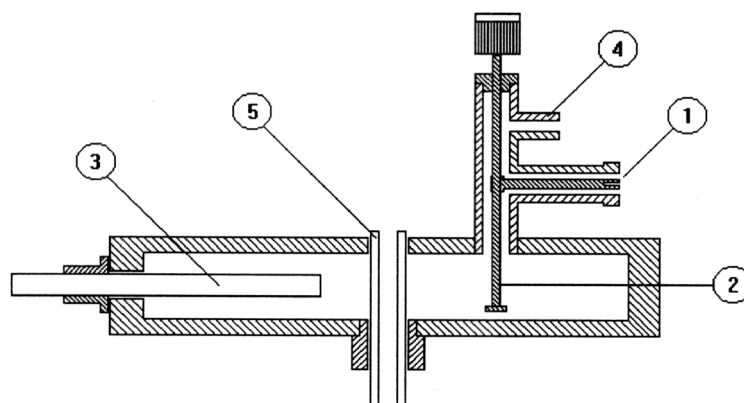
- **Hosszirányban rövidített $3\lambda/4$ és $\lambda/4$ koaxiális TM módusú üregek**. Ezekkel az üregekkel kis nyomásoktól (130 Pa) kiindulva atmoszférikus nyomásig lehetett MIP kisülést létrehozni, azonban az atmoszférikus (nyitott) kisülés stabilitása nem kielégítő [160, 441].

- **A hengeres T (m,n,0) módusú üregek** lényegében az előző csoport továbbfejlesztéséből alakultak ki. Legjobban elterjedt, s a mai napig is a legszélesebb körű alkalmazást nyert a Beenakker által 1976-ban kifejlesztett TM (010) módusú hengeres rezonátor, amelybe az energiabecsatolás a mágneses térre merőleges hurokkal történik [46, 47, 48, 49]. A becsatolás módját van Dalen módosította. A henger tengelyével párhuzamosan benyúló antennával az energiaközlést induktív típusúra változtatva jobb hangolási lehetőséget tudott megvalósítani. A hangolást még az üregbe betolható dielektrikum-hangolórudak (kvarc, alumínium-oxid-kerámia) is segítik [490]. Az üreg vázlatos képét az 1. ábra, az elektromos és mágneses tér erővonalképét, az áramirányokat a 2. ábra mutatja [472]. Az atmoszférikus működtetés lehetővé teszi a plazma végablakos megfigyelését.

- Jóval később (1992-ban) ismertette Matusiewicz [323] a TE(101) típusú rezonátort, amely nagyobb teljesítményfelvételt tesz lehetővé, mint a TM(010) típus, alkalmazása azonban máig sem terjedt el olyan széles körben.

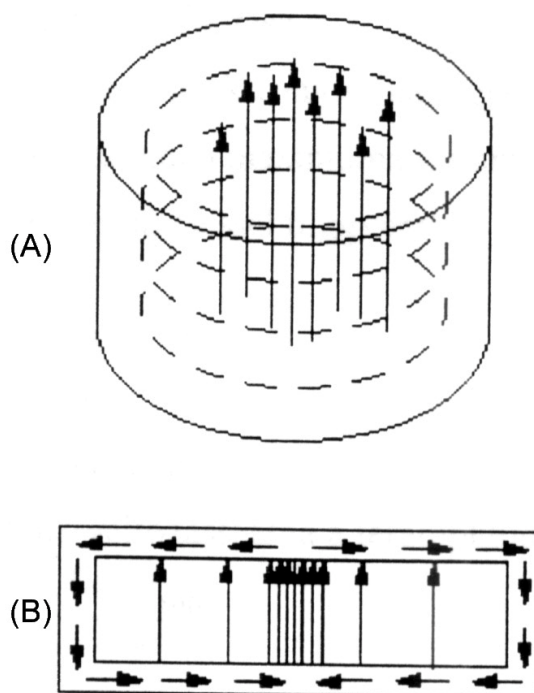
- Ugyancsak kedvező stabilitású, atmoszférikus nyomású MIP-plazma hozható létre a **felületi hullámkeltő rezonátorral az ún. surfatronnal** [236]. Kis nyomásokon és atmoszférikus nyomáson egyaránt jól működtethető, s teljesítménye 600-700 W-ig növelhető 912 MHz frekvencián. Kedvező tulajdonságai ellenére a surfatron alkalmazása kevésbé terjedt el, mint a Beenakker-féle rendszeré.

- **Nagyobb teljesítményű MIP-ek előállítására** egészen 1 kW teljesítményig működtethető plazma fáklyákat [79, 209, 252, 291, 347] is kifejlesztettek. A nagyteljesítményű változatok többnyire újabb fejlesztések eredményei, s leírásuk az utóbbi néhány évben közzétett szabadalmakban hozzáférhető [79]. Ezek a rendszerek egyre inkább az ICP teljesítmény- és frekvenciatartománya felé közelítenek, s ugyanakkor elvesztik a kisteljesítményű MIP egyszerűségében rejlő változatos és kis beruházási igénnyel járó megvalósítási lehetőséget. Emellett komoly veszélyforrást jelent a nagyteljesítményű mikrohullám szóródása a plazmán és a mikrohullámú rendszer "tömítetlen" részein keresztül [72, 314, 523].



1. ábra A Beenakker által kifejlesztett van Dalen által módosított TM (010) módusú üregrezonátor vázlatja.

1. a mikrohullámú energia koaxiális becsatolása
2. változtatható helyzetű csatoló antenna
3. kerámia hangoló rúd
4. levegő hűtés becsatolása
5. kisülési cső



2. ábra Az elektromos (folytonos vonal) és mágneses tér (szagatott vonal) erővonal képe (A), illetve a falban futó áram irányvonalai (B), a TM (010) módusú üregrezonátorban.

A mérsékelt teljesítményű (30-200 W) MIP-ek csökkentett és atmoszférikus nyomáson TM (010) rezonátorral változatos formákban kis beruházási költséggel megvalósíthatók. A fenntartásához szükséges gázáram a 3. táblázat szerint mindössze $0,1-2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ argon vagy hélium. A plazma térfogata is csekély $0,02-1 \text{ cm}^3$, s ugyanakkor jó gerjesztési adottságokkal rendelkezik. A további tárgyalás főleg erre a MIP típusra vonatkozik, s az értekezésben ismertetett kutatásokat is ezen eszközre alapoztam. **Az így létrehozott plazmák alakja többnyire fonalas (többfonalas), vagy csökkentett nyomáson diffúz hengeres**, s függ a kisülési cső méreteitől, valamint a mintabetáplálás módjától. A MIP-égő (torch) fogalmába általában beleértjük a kisülési cső kiképzését, és a mintabetápláló egységet is. Ezekkel részletesen az analitikai alkalmazásokkal kapcsolatban foglalkozom. **A mintabetáplálás** a kis plazmatérfogat és a rendelkezésre álló csekély

termikus energia miatt **kritikus pontja a MIP-spektrometriának**. A MIP égő kialakítását úgy kell megoldani, hogy lehetőleg külső termikus energiával pótoljuk a párologtatáshoz és a disszociációhoz szükséges energiát, s az anyagáram terhelést illeszteni kell a MIP-fenntartó gázáramhoz.

2.3.2. A MIP kisülés kialakulása

Mikrohullámmal indukált plazma elegendő szabad elektront tartalmazó gázokban kelthető. "Begyűjtéséhez" ionizációval, vagy egyéb módon elektronokat kell szabaddá tenni a kisülési gázban. **A mikrohullámú térben tartózkodó elektronra periódikusan változó erő hat, s ennek hatására vákuumban vagy kis nyomású gázokban az elektron az elektromos térerősséggel azonos frekvenciával, de eltérő fázisban rezgésbe jön [83, 311, 438, 500].**

$$v = v_0 + \frac{eE_0}{m\omega} [\cos\theta - \cos(\omega t + \theta)] \quad (13)$$

ahol v az elektron sebessége, v_0 a kezdeti sebesség, E_0 az elektromos térerősség rezgési amplitúdója, ω a térerősség rezgésének körfrekvenciája, e az elektron töltése, m az elektron tömege és θ az elektromos térerősség rezgésének fázisa a $t = 0$ időpontban, amikor az elektron mozgásba jön. Az elektron a gyorsulási periódusokban felvett energiát a térerősség irányának változása után a lassulási periódusban visszaadja a térnek, ha időközben nem ütközik más részecskével. Nagyon kis nyomású gázokban így az elektronok nem adnak át energiát a gázzészecskének, s nem jön létre kisülés. **Nagyobb nyomáson azonban az elektronok rendezett mozgása a gázzészecskékkal történő rugalmas ütközések révén rendezetlenné válik, s így egyre több energiát képesek a térből felvenni, mindaddig, amíg eléri a rugalmatlan ütközéshez szükséges energiát, amely elegendő a gázzészecské gerjesztéséhez és ionizációjához.** Önfenntartó kisülés jön létre, ha minden elektron képes legalább egy újabb elektront szabaddá tenni mielőtt rekombinálna, vagy a falhoz diffundál. A nyomás további növelése miatt az ütközések gyakorisága annyira megnő, hogy az ütközések közötti időtartamok alatt az elektronok nem képesek a rugalmatlan ütközéshez szükséges sebességre felgyorsulni, ezért a plazma fenntartásához növelni kell a térerősséget vagy csökkenteni kell annak rezgési frekvenciáját. Az elektron által az elektromos térből felvett P teljesítmény az alábbi összefüggéssel számítható [163]:

$$P = \left(\frac{e^2 E_0^2}{2m\nu} \right) \left(\frac{\nu^2}{\nu^2 + \omega^2} \right) \quad (14)$$

ahol ν az elektron és a gáztatomok ütközésének gyakorisága, a többi jelölés azonos a (13) egyenletben használtakkal. A fentiekből következik, hogy a MIP begyűjtása és stabil fenntartása szempontjából létezik egy optimális gáznyomás, amelynél az ütközések gyakorisága legkedvezőbb az energiafelvétel szempontjából. Az általánosan használt 2,45 GHz frekvencia esetén az optimális nyomás körülbelül 526 Pa (4 Torr) [312]. Az atmoszférikus nyomáson stabilan működő MIP kisülésekhez ezért kellett olyan rezonátorokat kifejleszteni, amelyekkel a stabil kisülés fenntartásához szükséges nagy elektromos térerősség koncentrálható, s így a plazmába nagyobb teljesítmény táplálható be. A MIP stabilizációja a fenti folyamatok sokszori ismétlődése során történik. Ily módon egyre több elektron és ion keletkezik, s a mikrohullámú térből felvett energia ezek mozgásában oszlik meg. **Stacionárius állapot akkor alakul ki, amikor a plazma által felvett teljesítmény egyenlővé válik a veszteségekkel.** Meghatározott plazma-geometria esetén a P_v teljesítményvesztés az alábbiak szerint számítható [295]:

$$P_v = \left(\rho^2 \frac{mE_0}{e} \right) \left(\nu_i V_i + \beta T_e + \sum \nu_x V_x \right) \quad (15)$$

ahol ρ arányos az átlagos plazmasűrűséggel, v_i az ionizációt okozó ütközések gyakorisága, V_i az előbbihez tartozó ionizációs energia, v_x a gerjesztést okozó ütközések gyakorisága, V_x az előbbihez tartozó gerjesztési energia, βT_e pedig az elektronok által a falhoz szállított energia T_e elektronhőmérséklet esetén.

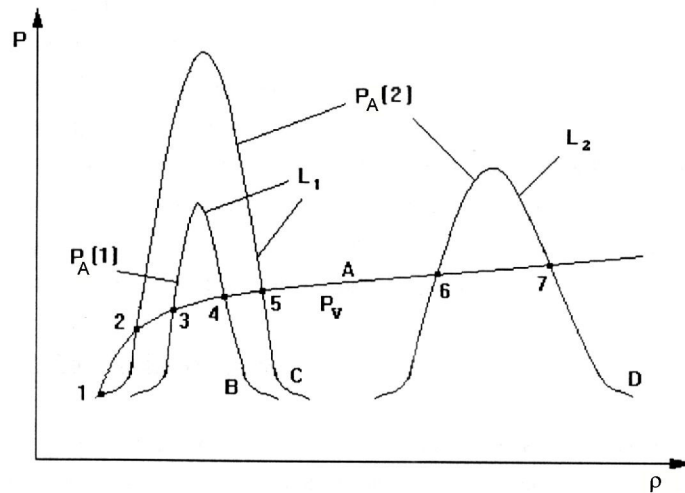
A plazma által felvett P_A teljesítmény idő szerinti átlagértéke megkapható a komplex Poynting vektornak a plazma felületére számított integrálja valós részeként [15], illetőleg ekvivalensen megegyezik az átlagos ohmikus teljesítmény-veszteséggel [9]:

$$P_A = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \int_V \sigma |E|^2 dV \quad (16)$$

ahol σ a plazma komplex vezetőképessége, R a plazma ellenállása, E az elektromos térerősség a plazmában és V a teljes plazmatérfogat. Adott térerősség esetén P_A függ a plazma csillapítási mechanizmusától, valamint a külső tér plazmához való és plazmán belüli csatolásától.

A fenti megfontolások alapján hengeres üregrezonátor- szerkezet alkalmazásakor a 3. ábrán látható teljesítményfelvételi görbék számíthatók ki [295]. Adott $P_A(1)$ mikrohullámú teljesítmény betáplálásakor állandó frekvencia esetén, adott $L(1)$ rezonátor hengermagasság mellett a plazma által felvett teljesítmény maximumgörbe szerint változik a plazmasűrűség függvényében. (Feltételezve, hogy a felvett teljesítmény nem változtatja meg a plazmát.) Ha a betáplált teljesítményt $P_A(2)$ értékre növeljük, növekszik a plazma által felvett teljesítmény is, mivel a rezonátor üregben a térerősség a betáplált teljesítménnyel együtt növekszik.

Stacionárius nagy frekvenciás kisülés csak olyan plazma sűrűségek mellett tartható fenn, amelyeknél a P_A teljesítményfelvételi és a P_V teljesítményveszteség görbék metszik egymást a 3. ábrán látható módon [295]. További stabilitási feltétel, hogy a P_A görbe meredeksége a metszéspontban negatív legyen. Az ábrán a B és C görbe illusztrálja a stabil plazma viselkedését a betáplált teljesítmény növelésekor. A stabilitási munkapont a 4. pontból az 5. pontba kerül, a plazma sűrűség növekszik, s a rezonátor üreg hangolása romlik. Következésképpen a megnövelt teljesítménynek csak kis részét veszi fel a plazma, nagyobb része reflektálódik a generátorba. Csak kis mértékben javítja ezt a helyzetet, ha a tápegység és a rezonátor üreg közé impedancia illesztő eszközöket építünk be. [196]. A plazma sűrűsége teljesítménynöveléssel ezért csak korlátozottan növelhető. A plazmasűrűség növelhető állandó betáplált teljesítmény mellett a rezonátor henger magasságának növelésével (D görbe) [164, 165]. A fentiekből következik, hogy a plazma "begyűjtásának" és stabil működtetésének különbözőek az optimális feltételei. Begyűjtás előtt a plazma sűrűség gyakorlatilag nulla, ezért a begyűjtáshoz a rövidebb hengermagasság kedvező. Begyűjtás után azonban a stabil és hatékony működés megköveteli a henger meghosszabbítását (vagy az üreg újrhangolását).



3. ábra Az elméleti teljesítményvesztés és teljesítmény-felvételi görbék alakja a plazma sűrűségének függvényében állandó gerjesztési hőmérséklet és környezeti nyomás esetén

A: teljesítményvesztési görbe

B: teljesítmény-felvételi görbe

C: teljesítmény-felvételi görbe

D: teljesítmény-felvételi görbe

Stabil munkapontok: 1, 4, 5, 7

Instabil munkapontok: 2, 3, 6

PA (1) betáplált teljesítmény és L (1) rezonátor hengermagasság esetén

PA (2) betáplált teljesítmény és L (1) rezonátor hengermagasság esetén

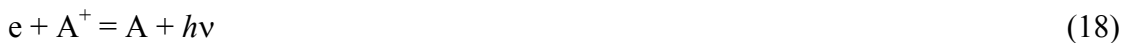
PA (2) betáplált teljesítmény és L (2) rezonátor hengermagasság esetén

2.3.3. A MIP-plazma fizikai jellemzése (hőmérsékletek, elektronsűrűség, eltérések az LTE állapottól)

A MIP kisülés előállításához viszonylag kis elektronsűrűség elegendő, mivel az elektronok a mikrohullámú térből elegendő energiát képesek felvenni a plazma begyűjtéséhez és fenntartásához szükséges kellő hatásfokú ütközéses ionizációhoz:



ahol A jelöli a plazmafenntartó gáz atomjait. A lokális termodinamikai egyensúly eléréséhez azonban a fenti egyenlet értelmében nagy elektronsűrűség szükséges, mivel a plazmában csak az elektronok rendelkeznek elegendően nagy sebességgel, ütközési gyakorisággal és gerjesztési hatáskeresztmetszettel a különböző energiaállapotok közötti az ekvipartíció fenntartásához [186]. LTE fennállásakor az ionizáció kiegyensúlyozásához hármas ütközések szükségesek. A MIP fenntartásához elegendő kis elektronsűrűség mellett azonban a hármas ütközés valószínűsége csekély és a radiatív rekombináció mértéke jelentősebb lesz:



ahol $h\nu$ a kisugárzott foton energiáját jelenti. Emiatt **a különböző energiaállapotok benépesítése eltér a Boltzmann-eloszlásból számítható értéktől**. Különösen az alapállapot és a vele szomszédos energiaszintek mutatnak túlnépesedést az adott T_e elektronsűrűséghez viszonyítva, s így az LTE nem alakul ki. Az LTE hiánya meghatározza a MIP gyakorlati sugárforráskénti alkalmazási lehetőségeit és korlátait. A hetvenes-nyolcvanas években széleskörű plazmadiagnosztikai vizsgálatok tárgyát képezte a MIP és az ICP összehasonlítása. A vizsgálatok jelentős része a csökkentett nyomáson működő MIP-re vonatkozik. Az atmoszférikus nyomáson történő stabil működtetés megoldása után [46, 47, 48, 49, 490] az adott eszközökkel megvalósítható fonalas szerkezetű kisüléseket is részletesen vizsgálták. Az újabban kifejlesztett eszközökkel létrehozott plazmák vizsgálata az elmúlt néhány évben újra előtérbe került [79, 257, 475, 528]. E vizsgálatok továbbra is megerősítik, hogy különböző plazmafenntartó gázokban (pl. N_2 , He, Ar, Xe) és nagy teljesítményű torch konstrukciók esetén is fennáll a jelentős eltérés az LTE

állapotától, s ez az analitikai alkalmazásnál ugyanazon problémákat veti föl, mint a TM(010) rezonátorban létrehozható Ar és He MIP esetében.

2.3.3.1. Elektronhőmérséklet és elektronsűrűség

Az elektronhőmérsékletek és -koncentrációk meghatározására két módszer terjedt el: a Langmuir-típusú szonda használata [103, 199, 430, 451] illetve a színeképvonalak Stark-kiszélesedésének mérése [186, 187, 478, 515].

Az első esetben többnyire Johnson et al. lebegő kettős szonda módszerét használták [254, 255] kisnyomású MIP kisülésekben [20, 52, 66, 67, 69, 91], amelyekre a módszer elmélete jól megalapozott [20]. Ez esetben az elektronhőmérséklet (T_e) meghatározható a mért áram/feszültség görbékből (a szonda karakterisztikából) az alábbiak szerint:

$$T_e = 11600 \left[\frac{x}{(1+x)^2} \right] \left[\sum i_1 \frac{dV}{di} \right]_{V=0} \quad (19)$$

$$x = \left[\frac{\sum i_i}{i_{e1}} - 1 \right]_{V=0} \quad (20)$$

ahol dV/di a plazma áram/feszültség görbéjének a meredeksége, $\sum i_i$ a pozitív ion-áramok összege $V=0$ esetben, i_{e1} pedig az elektronáram nagysága az 1. szondán. A kettős elektromos szonda alkalmazásakor elvileg a kis energiájú elektronok sűrűsége kapható meg az áram/feszültség karakterisztikákból [111, 451] az alábbi összefüggés szerint:

$$I_+ = 0,6 n_+ A (kT_e/m_+)^{1/2} \quad (21)$$

ahol I_+ a szondán mért telítési ionáram erőssége, n_+ a pozitív ion sűrűség, A a szonda felülete, k a Boltzmann-állandó, T_e az elektronhőmérséklet, m_+ a detektált pozitív ionok tömege. A számításához fel kell tételezni, hogy a többszörös ionizáció elhanyagolható, s így a pozitív ionok sűrűsége megegyezik az elektronsűrűséggel. Szigorúan véve ezek a feltételek csak gömb alakú szondákra és kis nyomású plazmára érvényesek. Goode és Otto [178] alkalmazták ezt a módszert atmoszférikus MIP-re, eredményeiket azonban jelentős módszeres hiba terheli, mivel nem tudták figyelembe venni az ütközések hatását a szonda telítési ionáramára. Megbízhatóbb elektronsűrűség értékeket kaphatunk atmoszférikus plazmák esetében a H_β -vonal (486,13 nm) Stark-kiszélesedésének mérése révén [152, 463, 522]. Az elektronhőmérséklet átlagos értéke levezethető lenne ez esetben a rekombinációs kontinuum abszolút intenzitásából, de ilyen jellegű mérésről nincs irodalmi adat [314, 332]. A kettős szondával mért T_e értékek viszont csak a legnagyobb energiájú elektronokra vonatkoznak, s nem adnak átlagos értéket. Az energiaeioszlás pontosabb leírására Busch és Vickers [91] feltételezte két különböző energiájú elektronpopuláció jelenlétét a MIP-kisülésben. A viszonylag kis koncentrációban jelenlévő nagyenergiájú elektronok határozzák meg az elektronhőmérséklet mérések eredményeit, míg az elektronsűrűség mérés eredményeit a nagyobb koncentrációban jelenlévő kis sebességű elektronok határozzák meg. A 4. táblázatban különböző plazma fenntartó gázokban (Ar, He), különböző működési körülmények között mért T_e és n_e értékeket foglaltam össze Matousek et al. [314] munkájából átvéve.

4. táblázat

Válogatott elektronhőmérséklet (T_e) és elektronsűrűség (n_e) mérési adatok [314]

Hivatkozás	Plazma gáz	Működési teljesítmény [W]	Működési nyomás [Torr]	T_e [10^3 K]	n_e [10^{18} m ⁻³]	Mérési módszer
[71]	Ar	10-40	1,6-15	6-120	20-90	elektromos szondával
[79]	Ar	100	760	-	1800	H β -vonal kiszélesedésből
[72]	Ar	25	3	33	1,5 *	kettős szondával
	He	42	3	52	-	
[73, 75]	He	50	0,2	100	1,95	kettős szondával
	Ar	50	0,2	35	-	
	Ar	50	2	-	7,2	
[74]	He	100	4	48	-	kettős szondával
	Ar	100	4	35	0,01	
[77]	Ar	120	760	23	0,018 **	kettős szondával
[80]	He	75	760	-	49	H β -vonal
	Ar	75	760	-	380	kiszélesedésből

* n_e számítása hibás [248]

** megbízhatatlan érték [314]

A táblázat alapján a következő fontosabb megállapítások tehetők:

1. Összehasonlítható működési körülmények között T_e a hélium MIP-ben magasabb, mint az argon MIP-ben [69, 91].
2. Az ionizációs potenciálok különbségével összhangban n_e nagyobb argon MIP-ben, mint hélium MIP-ben [69, 91].
3. T_e a nyomás növelésével kb. 4 Torr nyomásig erősen csökken [20, 69].
4. n_e a nyomás növelésével egy bizonyos határig (~ 10 Torr) növekszik [20, 69].
5. Gázszennyeződések nem befolyásolják lényegesen az alacsony nyomású MIP jellemzőit, ha koncentrációjuk 1 (V/V)%-nál kisebb.
6. Atmoszférikus hélium MIP-nél n_e növekedése tapasztalható a teljesítmény növelésekor, azonban ez a hatás erősen függ a kisülési cső belső átmérőjének nagyságától [463].

A megadott T_e és n_e értékek alapján megállapítható, hogy az LTE elérhető-e a MIP-ben a Griem-féle 10%-os LTE-kritérium szerint [186]:

$$n_e > 9 \cdot 10^{17} \left(\frac{E_2 - E_1}{E_H} \right)^3 \left(\frac{kT_e}{E_H} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

ahol n_e az 1 m³ térfogatban lévő elektronok száma, $E_2 - E_1$ a legnagyobb optikailag megengedett energiaszintkülönbség a jelenlévő ionok term-sémájában (ez argonban 11,548 eV [349, 350]), E_H pedig az atomos hidrogén ionizációs potenciálja (13,597 eV). Egy atmoszférikus nyomású argon plazmára jellemző $2,5 \cdot 10^4$ K T_e -érték esetén $k \cdot T_e = 2,15$ eV. Ebből az összefüggésből számítva $2,2 \cdot 10^{23}$ m⁻³ elektronsűrűség szükséges az LTE eléréséhez. A (22) egyenlet azonban csak optikailag vékony réteg határesetére igaz, s így n_e akár 10-szeres faktorial is kisebb lehet, ha a rezonancia-vonalak érzékelhető önabszorpciót mutatnak [186]. Az argon 104,82 nm és 106,67 nm hullámhosszúságú rezonancia vonalain jelentős önabszorpció várható még kisméretű plazmában is [349, 350]. Így ésszerűbb az $n_e > 2 \cdot 10^{22}$ m⁻³ kritériumot elfogadni az LTE feltételeként. A 4. táblázatban megadott n_e értékek ennél 1-5 nagyságrenddel kisebbek, azaz a MIP minden esetben távol van az LTE állapottól. Ezzel szemben számos vizsgálat igazolta, hogy az ICP-ben ezek az értékek 10^{21} - 10^{22} m⁻³ nagyságrendűek [3, 248, 260, 282, 283, 480].

2.3.3.2. Spektroszkópiai hőmérsékletek

A spektroszkópiai hőmérsékletek a (4, 8, 11) egyenletek értelmében meghatározhatók adott részecskék (atomok, ionok, molekulák) ismert hullámhosszúságú szinképvonalainak I relatív intenzitásai, az ezekhez tartozó statisztikai súlyok (g_k), gerjesztési energiák (E_k) és átmeneti

valószínűségek (A_{kj}) ismeretében. Ha a $\left(\log \frac{I\lambda}{g_k A_{kj}}\right)$ értékeket az E_k gerjesztési energiák

függvényében ábrázoljuk, a görbe meredeksége fordítottan arányos a hőmérséklettel. Ha a mérést atomi eredetű színekpáron végezzük, a T_{exc} gerjesztési hőmérsékletet kaphatjuk meg. Ha molekuláris eredetű részecskék rotációs átmeneteiből származó vonalakat használunk, az ún. T_{rot} rotációs hőmérsékletet kapjuk, amiről általában feltételezik, hogy megegyezik a kisülés gázkinetikai hőmérsékletével. A T_{exc} meghatározásához gyakran használják a plazma gáz (Ar vagy He) atomvonalait, de gyakran alkalmaznak a plazmába juttatott "hőmérő elemeket" (Cu, Cr vagy Fe) is [1, 267, 437]. A rotációs hőmérséklet meghatározására gyakran használják a 306,4 nm OH-sávfejhez tartozó rotációs vonalakat [1, 52, 267], de a 391,4 nm N_2^+ -sávfejhez tartozó rotációs vonalak alkalmazására is találhatunk példát [1, 305]. Az 5. táblázatban néhány összehasonlítható spektroszkópai hőmérséklet mérési adatot ismertettek a [314] hivatkozásból átvéve.

5. táblázat

Különböző gázokkal (Ar és He), különböző teljesítménnyel és nyomáson működtetett MIP-ekben mért gerjesztési (T_{exc}) és rotációs (T_{rot}) hőmérsékletek értékei [314].

Hivatkozás	Plazma gáz	Működési teljesítmény [W]	Működési nyomás [Torr]	T_{exc} [K]	T_{rot} [K]	Felhasznált vonalak
[94]	Ar	80	12	4060	-	Ar-vonalak
	Ar	80	630*	4850	-	Ar-vonalak
	He	80	3	3350	-	Ar-vonalak
[79]	Ar	100	760	4920	-	Ar-vonalak
[90]	Ar	50	760	5650	1650	Cu-vonalpár OH-sáv vonalak
[72]	Ar	25	3-25	4150-4535	-	Ar-vonalak
[91]	He	nincs adat	1	5490	-	Cr-vonalak
	He	nincs adat	1	2200	-	He-vonalak
[74]	Ar	100	4-10	-	1700	Tl-vonal önabszorpciójából
[95]	Ar	1000 (pulzáló)	800	4530	-	Fe-vonalak
[92]	Ar	130	760	4420	2570	Fe- és OH-vonalak
	Ar	130	760	-	3600	N_2^+ -sáv vonalak
	He	130	760	4500	2030	Fe- és OH-vonalak
	He	130	760	-	2100	N_2^+ -sáv vonalak
[80]	Ar	75	760	4514	1150	Ar- és OH-vonalak
	He	75	760	3400	1300	He- és OH-vonalak

* A helyi légnyomás értéke

Amint az az n_e és T_e méréseknél is tapasztalható, spektroszkópai hőmérsékletek mért értékei között jelentős eltérések mutatkoznak. A legnagyobb hibát az átmeneti valószínűségek (A_{kj}) bizonytalansága okozza amelyeket néhány kivételtől eltekintve mintegy 20%-os pontossággal ismerünk [260]. Az azonban mindenképp megállapítható, hogy a MIP-re nem érvényes az LTE koncepciója. Látható, hogy energiájának nagy részét elektronok mozgása tárolja, és csak kisebb rész jut a gerjesztett atomi állapotokra, mivel a 4. és 5. táblázatból egyértelműen kitűnik, hogy

$$T_{rot} < T_{exc} \ll T_e \quad (23)$$

azaz a különböző hőmérsékletek jelentősen eltérnek, s az elektronsűrűség nem éri el az LTE fenntartásához szükséges értéket. A közölt adatok szerint a nyomás, a betáplált teljesítmény, s a gázáram nagysága nem befolyásolja lényegesen T_{exc} értékét (legalábbis a meghatározás pontossági határain belül), s így e kérdésre nem fordítottak túl nagy figyelmet. Lényegesebb kérdés a hőmérsékletek és az elektronsűrűség térbeli eloszlása, amelyet végablakos megfigyelés esetében a kisülés átmérője mentén vizsgálhatunk [463]. A fonalas szerkezetű kisülések esetén az atomi emisszió maximumgörbe szerint változik. A maximum helye annál inkább közelíti a középpontot, minél jobban betölti a kisülési fonal a kisülési csövet. A T_{rot} hőmérséklet változása követi az atomemisszió változását, azonban a T_{exc} értékek gyakran eltérnek ettől. Véleményem szerint a nagy eltérések és anomáliák csak részben magyarázhatók az átmeneti valószínűségek

bizonytalanságával. A térbeli intenzitáseloszlások mérésénél tekintetbe kellene venni a plazma kis méreteit, mivel mm nagyságrendű plazmafonal átmérő esetében már $\pm 0,1$ mm a helymeghatározási pontatlanság lényeges hibát okozhat. Gyakori tapasztalat ugyanis, hogy a plazmafonal nem tölti ki a teljes keresztmetszetet, s váltogatja helyét a kisülési csőben a falhoz közelítve. A jól definiált és időben is stabil plazmageometria megvalósítása ezért kulcskérdése a MIP analitikai alkalmazásának [61, 280]. További diagnosztikai méréseknek elsősorban az lehet a célja, hogy a mintabevitel szempontjából kedvező plazmaformák hőmérsékletviszonyait felderítse az optimális mintabevitel és detektálási mód megtalálása érdekében.

2.3.4. A MIP spektroszkópiai jellemzése (gerjesztési mechanizmus, a színek jellege)

Az eddigiekből is kitűnik, hogy a MIP távol van az LTE állapotától. A plazma fenntartó gázban létrehozott kisülésben az energia tárolásban és kicserélődésben a jelenlévő specieszek (atomok, ionok, molekulák, elektronok) különböző mértékben vesznek részt, s az elemzendő atomok gerjesztése különböző folyamatokhoz kapcsolódhat gerjesztési- és ionizációs energiaszükségletük függvényében. Mindebből következik, hogy az egyedi gerjesztési mechanizmusok nagy szerepet játszanak, s nem adható meg általános érvénnyel egyetlen egyszerű gerjesztési mechanizmus [186, 314, 332, 473, 493, 523].

A következőkben rövid áttekintést adok a MIP gerjesztési mechanizmusainak leírására különböző vonatkozásokban relevánsnak bizonyult modellekről.

2.3.4.1. Korona kisülési modell

A korona kisülés modellje nagyon kis elektronsűrűség és magas hőmérséklet esetén alkalmazható. Ilyen körülmények között az X analit atom elektronütközéses ionizációját (24) a radiatív rekombinációs reakció (25) egyensúlyozza ki:



Ez az egyensúly csak akkor állhat fenn, ha az n_e elektronsűrűség kisebb, mint 10^{17} m^{-3} [332].

Ez az érték viszont egy-két nagyságrenddel kisebb, mint a MIP-ben általában mért értékek (4. táblázat). Ennek ellenére kis nyomású MIP-re ez a modell jól alkalmazhatónak bizonyult [286].

2.3.4.2. Radiatív-ionizációs-rekombinációs (RIR) modell

Brassem és munkatársai [68] alkalmazták az alacsony nyomású MIP-re Sluter [427] RIR modelljét. A RIR modellben feltételezik két különböző energiájú Maxwell-eloszlású elektronpopuláció jelenlétét. A kis koncentrációjú nagyon nagy energiájú elektronok a (24) egyenlet szerint ionizálják az analit atomokat, a kis sebességű elektronok pedig a (25) egyenlet szerinti rekombinációban vesznek részt. E modellben részleges termodinamikai egyensúlyt tételeznek fel az ionizációs határhoz közeli energiaszintek benépesítésére vonatkozóan, míg az alapállapothoz közeli szintek benépesítését a korona modell szerinti radiatív rekombináció határozza meg. A közbeeső energiaszint-tartomány az ún. termikus limit. Ennek elhelyezkedése az energiaszint rendszerben nagymértékben függ az LTE-től való eltéréstől. A Griem [186] által leírt összefüggésből kiszámítható az a legkisebb elvi kvantumszám (n_{term}), amelyre az ütközéses gerjesztés valószínűsíthetően megegyezik a sugárzási veszteséggel. Az egyenletben E_H az atomos hidrogén eV-ban mért ionizációs potenciálját jelenti ($E_H = 13,597 \text{ eV}$).

$$n_{\text{term}} \sim 126 \cdot n_e^{-2/17} (kT/E_H)^{1/17} \exp(4E_H/17n_{\text{term}}^3 kT) \quad (26)$$

A fenti összefüggésben az exponenciális kifejezés általában elhanyagolható. A parciális LTE módszer alkalmazása az ICP sajátosságainak értelmezésében hasznos módszernek bizonyult [399]. A MIP-re a RIR modell szintén jobb eredményeket ad, mint a tiszta termikus modell. A termikus

modell alapján számított színeképvonal intenzitás értékek nyolc nagyságrenddel térnek el a kísérletileg meghatározott értékektől. Ugyanez az eltérés a RIR-modell alapján számítva csak két nagyságrendet tesz ki. Következésképpen a RIR-modell a kis nyomású MIP-re nem érvényes, s jobban alkalmazható az általában használt atmoszférikus MIP-re [68].

2.3.4.3. Metastabil specieszek szerepe a gerjesztésben

Az előzőekben leírt modellek figyelmen kívül hagyták a MIP kisülést fenntartó gázból keletkező metastabil állapotú specieszek szerepét. A 6. táblázatban összefoglaltam a hélium és argon MIP-ben kimutatott legfontosabb metastabil specieszeket és a hozzájuk tartozó gerjesztési energia értékeket.

6. táblázat

Az argon és hélium MIP-ben előforduló, a gerjesztési folyamatban szerepet játszó metastabil részecskefajták

Plazma gáz	Metastabil speciesz	Metastabil állapot	Gerjesztési energia [eV]	Hivatkozás
Argon	Ar ^m	4s ³ S	11,67	[350]
	Ar ^m	4s ¹ S	11,50	[350]
	Ar ₂ ⁺	X ² Σ ⁺ _u	14,00	[44]
	Ar ₂ ^m	a ³ Σ ⁺ _u	10,20	[44]
	Ar ₂ ^m	a ³ Σ ⁺ _u	10,20	[44]
Hélium	He ^m	2s ³ S	19,73	[350]
	He ^m	2s ¹ S *	20,52	[350]
	He ₂ ⁺	X ² Σ ⁺ _u	18,3-20,5	[47]
	He ₂ ^m	a ³ Σ ⁺ _u	13,3-15,9	[47]
	He ₂ ^m	a ³ Σ ⁺ _u	13,3-15,9	[47]

* Visszaesik szuperrugalmas ütközésekkel a 2s ³S szintre [113].

A metastabil részecskék szerepét jól mutatja, hogy a halogénelemek és más nemfémek azon jellemző emissziós vonalai nem fordulnak elő a MIP-ben, amelyeket a az elektronütközéses gerjesztés folytonos energia tartományában elvárhatnánk, ezzel szemben intenzív emisszió származik az ion energiaszintek alapállapot feletti 12,3-15,9 eV tartományából, különösen a Cl, Br, I, S és P esetében. Ezen vonalagnál az elektronütközéses gerjesztésre jellemző nyomásfüggés sem mutatkozott [47, 461]. Bauer és Skogerboe [44] szisztematikus vizsgálatokkal igazolták a metastabil részecskék szerepét hélium MIP-ben a nemfémes elemek gerjesztése esetében. Az azonban feltételezhető, hogy a könnyebben gerjeszthető fémek esetében az elektronütközéses és a metastabil ütközéses ionizáció versenyez egymással.

A metastabil részecskék szerepét figyelembe vevő modellekben számos gerjesztési lehetőséget figyelembe vesznek [47, 44, 234], de legfontosabbnak a Penning-ionizáció tekinthető:



ahol A^m a plazma fenntartó gáz metastabil atomja, X pedig az analit elem atomja. Ezt a folyamatot követi a lassú elektronokkal történő rekombináció a (25), vagy az alábbi egyenlet szerint [47]:



X atom atomvonal emissziója az így keletkező gerjesztett X* analit atomok sugárzásából ered.

A molekuláris metastabil részecskék különösen a hélium MIP-ben szintén jelentős szerepet játszhatnak [47, 44, 113, 234, 405]. Houpt [234] szerint az atmoszférikus nyomás közelében a kétatomos He₂^m szerepe növekszik az alábbi reakció révén:



Beenakker szintén kimutatta [47], hogy a 12,3-15,9 eV tartományban a Cl, Br, és S ionvonal emissziója az alábbi reakcióból ered:



Risby és Talmi [405] kimutatta, hogy kisnyomású MIP-ben inkább az atomos He^m és He^{+m} specieszek dominálnak, az atmoszférikus hélium MIP-ben viszont He_2^{+m} játszik fontosabb szerepet:



mivel a He_2^{+m} gyorsan keletkezik az alábbi reakcióban:



2.3.4.4. A MIP-színkép jellege

MIP-gerjesztéssel mind atom-, mind ionvonalak gerjeszthetők, megjelenésük nem értelmezhető egyetlen gerjesztési mechanizmussal. A gerjesztésben mind a lassú, mind a gyors elektronok, mind pedig a metastabil specieszek szerepet játszanak [523]. A hélium MIP-ben jelenlévő extrém nagy energiájú metastabil specieszek energiatároló és átvivő hatása következtében nagyobb háttérsugárzással és a szennyező molekulák intenzívebb sávemissziójával kell számolnunk, mint az argon MIP-ben [289]. Jóllehet az LTE hiánya nehézségeket okoz a mintabetáplálás folyamataiban, a MIP mégis ígéretes sugárforrás, ha figyelembe vesszük, hogy a fémek és nemfémek egyaránt gerjeszthetők benne. Ez utóbbiak más sugárforrásokban nem, vagy sokkal nehezebben gerjeszthetők [314].

2.4. A MIP ANALITIKAI KÉMIAI ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI

A plazma-sugárforrások széleskörű elemanalitikai alkalmazása a hetvenes-nyolcvanas években terjedt el. Ezzel párhuzamosan a plazmadiagnosztikai vizsgálatok is megkezdődtek. Kiderült, hogy az LTE feltételei az ICP-vel jól megközelíthetők, míg a MIP-ben és más gázkisülésekben az LTE nem érhető el. Ennek köszönhető, hogy a spektrokémiai elemzés domináns sugárforrása mind a mai napig az ICP lett, s így az AES is mindinkább oldatos módszerre vált. A más sugárforrásokat használó szilárdpróbás és gázanalitikai módszerek fejlesztése háttérbe szorult. Az ICP-AES módszerek fejlesztése egyre inkább a tőkeerős műszergyártó cégek kezébe került, s a kutatólaboratóriumokba szorult vissza az egyéb sugárforrások fejlesztése. **A MIP-AES az LTE hiánya miatt nem alakulhatott olyan oldatos rutinanalitikai módszerre, mint az ICP-AES.** Az alacsony gázhőmérséklet, a kis plazmatérfogat és a rendelkezésre álló csekély termikus energia nehézségeket okoz az oldatminták deszolvatálásában és elpárologtatásában [314, 523]. Ennek ellenére a MIP alkalmazása iránti érdeklődés magas gerjesztési- és elektronhőmérséklete, a metastabil specieszekkel is támogatott hatékony gerjesztési sajátosságai miatt a mai napig megmaradt [45, 72, 73, 74, 75, 79, 104, 145, 146, 209, 235, 244, 247, 253, 257, 342, 348, 372, 375, 379, 383, 389, 397, 412, 413, 421, 474, 475, 476] újabb és újabb erőfeszítéseket tesznek a MIP alkalmazását korlátozó problémák megoldására. További áttekintésemben elsősorban a kisteljesítményű, atmoszférikus MIP analitikai alkalmazásával foglalkozom, amelyhez változatos mintabeviteli technikákat fejlesztettek ki az LTE hiányából adódó nehézségek áthidalására. Ennek megfelelően az analitikai alkalmazási lehetőségeket az alkalmazott mintabeviteli módszerek szerint tekintem át a következő csoportokban:

- Kémiai gázfejlesztéses mintabevitel.
- Zárt (kisnyomású) kisülési csőben történő mintaelpárologtatás.
- Gázkromatográfiás effluensek betáplálása.
- Termikus elpárologtatás
- Oldatporlasztásos mintabevitel.

A MIP analitikai kémiai alkalmazása alapján véve illesztési probléma, a mintabetápláló eszköz anyagáramát, hőmérsékletét, nyomását illeszteni kell a MIP által tolerálható értékhez. Atmoszférikus MIP esetében a kisülés stabilitását és paramétereit lényegesen meg nem zavaró minta tömegáram értéke maximum 1 mg min^{-1} , vagy rövid néhány másodperces injektálás esetében

3-5 μg összes tömeg. Az ICP-nél a folyamatosan betáplálható anyagáram legalább 20-50 mg min^{-1} nagyságrendű [523]. Oldatminták porlasztása esetében ez a kapacitás különbség különösen nagy nehézséget jelent, hiszen a betáplált mintaáram túlnyomó része az oldószerből származik, s a MIP jó gerjesztőképességének kihasználása csak az analit/oldószer arány növelésével, azaz töményebb oldatokkal lehetséges.

2.4.1. Gázminták, illetve kémiai módszerrel fejleszthető gázok és gőzök betáplálása a MIP-be

Az LTE hiánya, gázok, vagy kémiai úton gázformába alakítható minták betáplálásakor okozza a legkisebb nehézséget, **ilyenkor a MIP teljes “idegenanyag” terhelését a vizsgálandó gáz (esetleg gőz) teszi ki [523], sőt magában a vizsgálandó gázban is kelthető MIP [80]. Gázfejlesztéssel 100%-os mintabeviteli hatékonyság és egyidejű mátrixelválasztás valósítható meg [523].** A mintabevitelhez szükséges égő konstrukciója egyszerű: egyetlen kisülési cső elegendő [280], de alkalmaznak koncentrikus kettős kisülési csövet is. Ilyenkor a külső csőben áramlik a plazmát folyamatosan fenntartó gáz. Kialakítottak olyan konstrukciókat is, amelyekben tangenciális áramlást előidéző csavarmenetes vagy dróttekeres betétten keresztül vezetik be a plazma fenntartó gázt [161]. A belső, kisebb átmérőjű csőbe vezetik a minta gázt, amelyet a mintaelőkészítő egységben állítanak elő. A “kettős torch” megoldással a plazma fenntartása és a mintabevitel függetleníthető, ezért ez a megoldás más mintabetáplálási módszereknél is használatos [61]. Oldatokból fejlesztett mintagázok esetében a mintaelőkészítő egység a célszerűen kialakított reakcióedényből, fázisválasztó egységből, s esetenként szárító, vagy fagyasztó csapdából alakítható ki. Folyamatos áramlású és injektálásos módszerek egyaránt előfordulnak [10, 88, 94, 363, 398]. Az alkalmazási lehetőségek körét a kémiai gáz, illetve gőzfejlesztés lehetőségei határozzák meg.

2.4.1.1. Hideg higanygőzfejlesztés

A különböző mintákból a higany könnyen redukálható elemi higannyá és amalgámképző fémeken (Ag, Au) összegyűjthető, majd ezekről hevítéssel felszabadítható. A módszer jól ismert az atomabszorpciós méréstechnikában, az emissziós mérés a MIP-ben igen jó kimutatási határral megvalósítható. A Watling [506] által kidolgozott MIP-AES módszer alkalmas a környezeti higany háttérszint mérésére. Az oldatból SnCl_2 segítségével felszabadított higanygőzt [140, 296] ezüst vattán gyűjtötték össze. A módszer előnye, hogy ez a lépés a mintavétel helyén is elvégezhető [145, 460]. A hideggőzös higanymeghatározási technikát hasznosító miniatürizált MIP-AES technika kifejlesztéséről Engel és munkatársai számoltak be [145].

2.4.1.2. Hidridfejlesztéses technikák

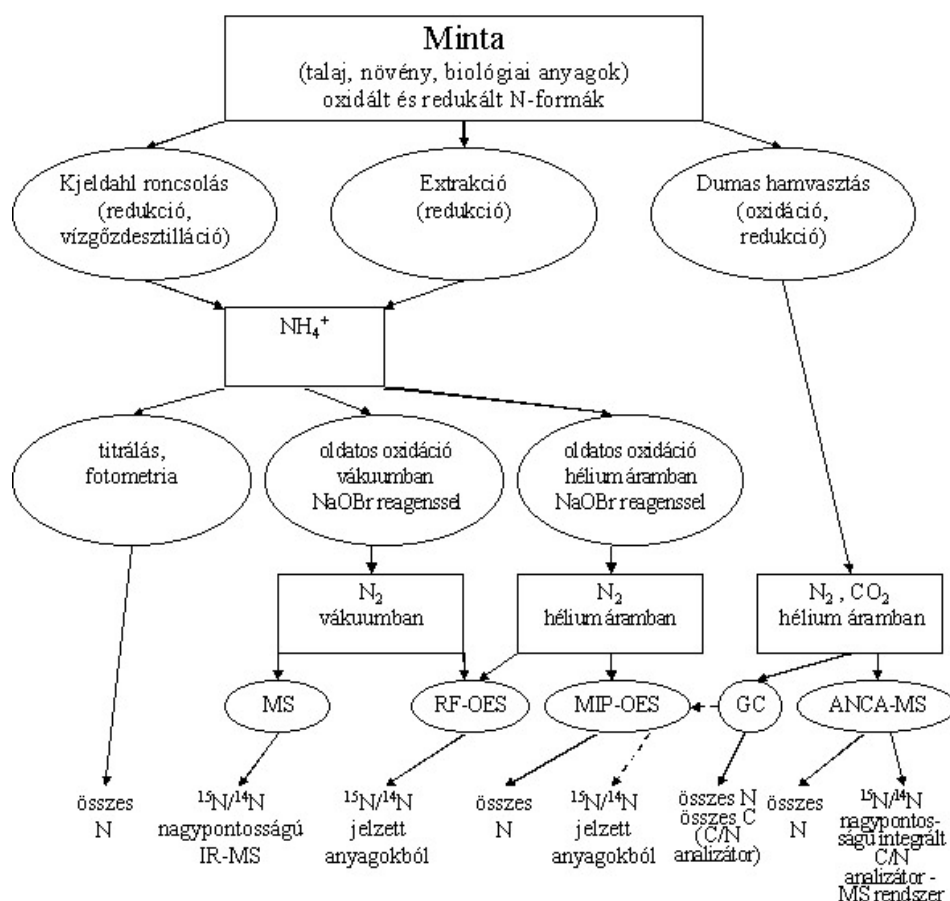
A MIP jól használható az illékony hidrideket képző elemek meghatározására [175, 408]. Lichte és Skogerboe [297] arzén-hidrid előállítására granulált cinkoszlopon vezették át a megsavanyított mintát. Ezzel a módszerrel igen magas volt a MIP-emisszió vakértéke, s így azóta az összes szerző a nátrium-tetrahidro-borátot (a továbbiakban: nátrium-borohidrid) alkalmazza hidridképző reagensként. A hidrogénfelesleg plazmába jutását megakadályozva elkerülhető a MIP stabilitásának megzavarása, illetve a plazma kioltása. A keletkező hidridek fagyasztó csapdákban felfoghatók, majd melegítéssel a plazmába juttathatók [72]. Széleskörűen alkalmazzák a gázkromatográfias módszereket is [166, 356, 409, 410, 456] a hidridek és a hidrogén elválasztására. Megfelelő elválasztás után az abszolút kimutatási határok a ng alatti tartományba esnek [72, 87, 88]. A hidridfejlesztéses mintabevitelre alkalmazott módszereket számos hidridképző elem meghatározására alkalmazták (As, Sb, Sn, Ge, Se) biológiai mintákban (vér, liszt, levél stb.) és vízmintákban [87, 88, 166, 309, 320, 326, 356, 409, 410, 426, 446, 456, 479].

2.4.1.3. Nemfémek elemek gázfejlesztés mintabevétele

A nemfémek elemek közül a halogének, az oxigén és a nitrogén elemi állapotban illékony kétatomos molekulát képeznek, vegyületeikből redoxi reakciókkal felszabadíthatók, s a MIP-be közvetlenül bevezethetők, ahol molekuláris és atomi emissziójuk egyaránt detektálható. A nemfémek elemek, ideértve még a szén, foszfort, ként, emellett számos olyan illékony vegyületet (pl. CO, PH₃, SO₂ stb.) képeznek, amelyek kémiai úton szintén előállíthatók különböző mintákból s gáz vagy gőz alakban, a MIP-be bevezethetők. Minden ilyen esetben számítanunk kell molekulák, molekulatöredékek, s az alkotó elemek atomos emissziójára. Mindezek feltérképezése, s a molekulák disszociációs viszonyainak számbavétele után ezen elemekre, sőt esetenként különböző izotópjaik meghatározására is, hatékony elemzési módszerek dolgozhatók ki [314]. A gázfejlesztő berendezés és a MIP illesztésekor általában meg kell oldani a MIP fenntartó gáz áramlásának stabilizálását, ellenkező esetben a minta beinjektálása, vagy a gázáramlás-váltó szelep átállítása megszakíthatja a fenntartó gáz folyamatos áramlását, s ez a háttéremissziót megváltoztatja [523]. Ez a probléma természetesen nem jelentkezik, ha magában a plazma fenntartó gázban lévő szennyeződéseket kívánjuk kimutatni, így például nagytisztaságú argon elemzésekor [468]. A halogén elemek plazmába juttatására eleinte a halogenid vegyületekből tömény kénsavval felszabadítható hidrogén-halogenideket alkalmazták [5, 6, 442], később kidolgoztak oxidálószer alkalmazásával elemi halogének (Cl₂, Br₂, I₂) előállítására alapozott eljárásokat is [88, 94, 97, 363, 398]. Kén meghatározását H₂S formába, szén meghatározását CO₂-dá alakítva oldották meg [10, 319]. Részletesebben a nitrogén gázfejlesztés mintabevitelével foglalkozom, mivel a dolgozatomban leírt MIP-OES módszert nitrogén izotópanalízisre alkalmaztam ¹⁵N stabil izotópos nyomjelzéses agrokémiai kutatásokban.

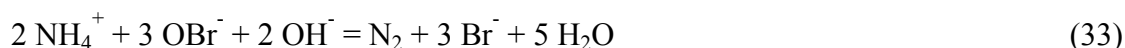
A MIP-spektrometriában is alkalmazható, elemi nitrogén előállítására alapozott mintabetáplálási módszereket először a nitrogén stabil izotópjainak (¹⁵N és ¹⁴N) tömegspektrometriás és emissziós spektrometriás meghatározására dolgozták ki [41, 40, 70, 80, 154, 155, 230, 229, 335, 341, 407, 421]. Az emissziós spektrometriás izotópanalízis a nitrogénmolekula emissziós színekében észlelhető izotóp eltolódáson alapul: a különböző összetételű molekulák (¹⁴N₂, ^{14,15}N₂, ¹⁵N₂) rezgési energiaszintrendszerét a jelentős tömegkülönbségek jól kimutathatóan módosítják, s így a rezgési-forgási sávok vonalainak hullámhossza optikailag jól feloldhatóan különbözik [224]. A mintából előállított nitrogéngáz, csökkentett nyomáson, zárt kisülési csőbe töltve, rádiófrekvenciás energiaközléssel (27,12 MHz) jól gerjeszthető. Kezdetektől fogva próbálkoztak mikrohullámú gerjesztéssel is rezonátorok alkalmazása révén [80, 144, 252, 294, 468]. Újabban gázkromatográfiás detektáláshoz mind a rádiófrekvenciás, mind a mikrohullámú energiaközléshez kidolgoztak atmoszférikus nyomáson működő rendszereket, amelyeknél a plazmát fenntartó nemesgázba (He, Ar) injektálható a minta gázáram, s ezekben így a nitrogén jól gerjeszthető [188, 394]. A stabil ¹⁵N izotópos nyomjelzés technikában azonban mindmáig a csökkentett nyomású N₂-gáz rádiófrekvenciás gerjesztését alkalmazzák izotópanalízisre. Az összes nitrogéntartalom és a talaj különböző nitrogénformáinak meghatározására Tanabe et al. közöltek N₂ gázfejlesztésen alapuló módszert, atmoszférikus hélium-MIP gerjesztés alkalmazásával [464].

Az elemi nitrogén előállítására alkalmas módszerekre számos nitrogénmeghatározási és nitrogén-izotópanalitikai módszer alapozható. Ezek között a MIP-OES szerepe a 4. ábrán bemutatott séma alapján értékelhető. Az ábrán szaggatott vonallal jelöltem az eddig még nem hasznosított lehetőségeket. Biológiai-mezőgazdasági mintákban a nitrogén (-3)-tól (+5)-ig mindenféle oxidációs állapotban előfordul. Az összes nitrogéntartalom meghatározására a Kjeldahl- ill. a Dumas-elven alapuló módszerek használatosak, s ezekhez kapcsolódnak a különböző izotóp-analitikai módszerek is. Mind a Kjeldahl-féle nedves roncsolásnál, mind pedig a Dumas-elv szerinti száraz hamvasztásnál gondoskodni kell az oxidált nitrogénformák (nitrát, nitrit stb.) redukciójáról.



4. ábra Az elemi nitrogén előállítására alkalmazott kémiai módszerek, s az ezekre alapozható nitrogén-meghatározási és izotóp-analitikai módszerek

A nedves feltárás eredménye ammónium sóoldat, amelyből az ammónia titrimetriásan, fotometriásan vagy egyéb módszerrel meghatározható. Az izotópanalitikai méréshez szükséges N₂ gáz ez esetben oldatos oxidációval nátrium-hipobromit reagenssel állítható elő az alábbi egyenlet szerint [407]:



Ha a reakciót evakuált rendszerben végezzük, a felszabaduló gáz nagy pontosságú izotóparány-mérő tömegspektrométerbe (IR-MS) vezethető [230], vagy 300-700 Pa nyomással zárt kisülési csőbe tölthető és rádiófrekvenciás energiaközléssel gerjeszthető, s optikai emissziós spektrometriás úton az ¹⁵N/¹⁴N izotóparány mérhető (RF-OES) [80, 335, 341]. Áramló hélium atmoszférában végezve a reakciót, a felszabaduló N₂-gáz csökkentett nyomású, vagy atmoszférikus MIP-kisülésbe vezethető és gerjeszthető. Ez utóbbi megoldásra alapozta Tanabe összes nitrogén meghatározási módszerét talajextraktumok nitrogéntartalmának speciációs elemzése során [464]. Ugyanakkor kifejlesztettek csökkentett nyomású, folytonos áramlású RF-OES módszereket is [334, 514]. Atmoszférikus MIP-OES alkalmazásával elvileg a nitrogén izotópanalízisre is lehetőség van, de a lehetőséget ezt eddig még nem használták ki.

A Dumas-elven alapuló N₂-fejlesztéses módszereket ma kizárólag automatizált berendezésekben alkalmazzák. A Carlo Erba által forgalmazott készülékben az ön kapszulába bemért szilárd mintát magas hőmérsékleten WO₃ katalizátort alkalmazva elégetik, majd a gázalakú égéstermékét rézforgáccsal töltött redukáló oszlopon vezetik át. Ily módon a minta nitrogéntartalma teljes egészében N₂ gázzá alakul. A minta széntartalma CO₂ formába alakul. A reakcióban

felszabaduló vízgőzt megkötve az $\text{N}_2\text{-CO}_2$ gázkeverék hélium vivőgázzal gázkromatográfban szétválasztható [377], s így a minta összes N- és C-tartalma egyidejűleg meghatározható. Az automatizált nitrogén-szén analizátort (ANCA) nagy pontosságú izotóparány mérő tömegspektrométerrel (IRMS) összekötve fejlesztették ki az integrált ANCA-MS rendszert, amely egyaránt képes összes nitrogén és nagy pontosságú $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ izotóparány mérésre [40, 41, 42, 388]. A 4. ábrán ugyancsak szaggatott vonallal feltüntettem az eddig még ki nem használt lehetőséget: az atmoszférikus MIP és a C/N analizátor összekötését jelzett mintákból történő $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ izotóparány mérés céljából.

A különböző nitrogén és $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ izotóparány mérési módszerek mintamennyiség igénye, pontossága, alkalmazási lehetőségei és költségei széles skálán változnak. Megítélésem szerint az atmoszférikus MIP-OES módszerek nyomjelzéses vizsgálatokban lehetővé teszik gyors és nem költséges eljárások kidolgozását összes nitrogén és $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ arány egyidejű meghatározására. Általában véve elmondható, hogy a tömegspektrometriás mérések pontossága a természetes izotóparány változásainak mérésekor nélkülözhetetlen, ugyanakkor az MS módszerek használata igen nagy beruházási és üzemelési költséggel jár. Nyomjelzéses vizsgálatokhoz az $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ arány mérésekor elegendő az emissziós spektrometriás mérés pontossága is, így e területen az atmoszférikus MIP-OES versenyképes megoldást jelent. A 4. ábrán feltüntetett izotópanalitikai módszerek minimális mintamennyiség igénye a mikromol tartományba esik, egyedül a MIP kínál lehetőséget a nanomol nitrogén-mintamennyiség-tartományban történő meghatározásra. A nemfémek MIP-OES kimutatási határai ugyanis általában a nanomol tartományba esnek. Részletesebb áttekintést a különböző nitrogén és nitrogénizotóp meghatározási módszerekről a [213] közleményben foglaltam össze.

2.4.1.4. Mintabevitel illékony fémvegyületek előállításával

Illékony fémkarbonil komplexek, oxidok, halogenidek, szerves fémkomplexek előállítására alapozott mintabeviteli módszerek alkalmazásával különböző spektrokémiai módszereknél próbálkoztak már váltakozó sikerrel [86, 301, 302]. MIP-be történő mintabevitelhez állítottak elő illékony fém-kloridokat (Cd és Pb) Skogerboe et al. [468] oly módon, hogy HCl gázt vezettek 850°C -ra fűtött kvarc cellában elhelyezett szilárd mintára. Az OsO_4 illékonyságának pH-függését vizsgálták Lopez-Molinero et al. [307] a mintabetáplálás optimalizálásához. Jól alkalmazható gázfejlesztéses MIP-AES módszert Drews et al. ismertet. Nikkel tengervízből és vizeletből történő meghatározására dolgoztak ki módszert illékony $\text{Ni}(\text{CO})_4$ előállítására alapozva. A minta Ni^{3+} -ion tartalmát NaBH_4 reagenssel redukálták Ni^0 állapotig, amely a folyamatosan bevezetett CO gázzal illékony $\text{Ni}(\text{CO})_4$ komplexet képez. A keletkezett $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -et folyékony nitrogénnel hűtött csapdában fogták fel, majd felmelegítéssel vezették Ar/ O_2 MIP-be. A kimutatási határ $5 \text{ ng}\cdot\text{dm}^{-3}$ volt [138, 139]. Meglehetősen nehéz éles határvonalat húzni az illékony fémvegyületek gázfejlesztéses és termokémiai úton előállítható gőzfejlesztéses mintabevitel között. Ez utóbbi azonban már átvezet a termikus elpárologtatáson alapuló mintabetáplálási módszerek területére, amellyel külön fejezetben foglalkozom.

2.4.2. Zárt kisnyomású kisülési csőbe történő közvetlen mintabevitel

A van Sandwijk, van Montfort és Agterdenbos által kifejlesztett [231, 492, 494, 495, 496, 497, 498] mintabeviteli mód in situ termikus gőzfejlesztéses módszernek tekinthető, amelyhez az energiát azonban maga a MIP-plazma szolgáltatja. A meghatározandó fémek (többnyire jodidok) oldatához gerjesztési pufferként bizmut-jodidot, s a molekuláris emissziót csökkentő reagenseket adva, a mintaoldatból 50 μl -nyi mennyiséget közvetlenül bemérnek a kvarc kisülési csőbe, majd beszárítják, s hidrogén vagy hélium végőgáz atmoszférában (5 Torr nyomáson) leforrasztják. A leforrasztott csövet a rezonátorüregbe helyezve MIP-kisülés gerjeszthető. A módszerrel Cd, In, Tl, Zn, Te, Sb, Se, Hg és Pb meghatározásakor pikogramm alatti kimutatási határokat értek el. Sajnos a módszer alkalmazhatóságát nagymértékben befolyásolták a kísérleti körülmények, így például a gerjesztési puffert és az egyéb reagensek megválasztása, a nyomás, a mikrohullámú teljesítmény, a

kvarccső minősége, s így meglehetősen nehéz volt reprodukálható eredményekhez jutni [314, 523]. Megítélésem szerint a kisülési csőben közvetlenül végrehajtott mintaelőkészítés előnyeit e munkák közlése óta még nem használták ki a MIP-spektrometriában.

2.4.3. Gázkromatográfiás effluensek betáplálása a MIP-be, a MIP-AES alkalmazása elemspecifikus gázkromatográfiás detektorként

A gázkromatográfok a MIP-AES "ideális" mintabeviteli eszközeinek tekinthetők. A gázkromatográfiában az argon és a hélium jól alkalmazható vivőgáz. A töltött oszlopos technikáknál alkalmazott $10\text{--}50\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, illetve a kapilláris gázkromatográfiára jellemző $1\text{--}5\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ nagyságrendű vivőgázáramok közvetlenül kapcsolhatók a MIP fenntartó gázáramához [523]. Ugyanakkor a gázkromatográfiás detektálás szempontjából is jelentős előnnyel jár a MIP-AES által szolgáltatott elemspecifikus információ. A MIP egyaránt alkalmas nemfémek és fémek gerjesztésére, használható mono- és multielemes üzemmódban, egyszerű és kompakt eszközökkel megvalósítható, s így gázkromatográfval való az összekapcsolás is egyszerűen megoldható [86, 314, 481, 483]. A MIP-AES detektálás jelentősen javítja az érzékenységet és szelektivitást a szokásos vegyület (molekula) érzékelő detektorokhoz (TCD, FID, FPD stb.) képest, s ugyanakkor az információ értékelése egyszerűbb és sokszor egyértelműbb is, mint a ma legszelektívebb és legérzékenyebb GC-MS módszer esetében [86, 141, 395, 482]. "Célzott" monoelemes detektálással (pl. fémalkilek fématomjának detektálásával) a kromatogramm rendkívüli mértékben leegyszerűsíthető és áttekinthetővé válik. Másrészt multielemes detektálással lehetőség van a molekulák vázát alkotó C, H, N, O és szubsztituens elemek (halogének, foszfor, kén) egyidejű detektálására, s így elvileg a detektált molekula összegképlete is meghatározható [47, 71, 119, 130, 131, 180, 331, 376, 381, 390, 445, 481, 504]. Előnyös más detektorokhoz viszonyítva a MIP-AES széles, több nagyságrendre kiterjedő lineáris dinamikus tartománya [86] is. A MIP-AES detektálásnál a legfőbb nehézséget az eluens oldószerzőzők jelentik. Ezek egyrészt rontják a kisülés stabilitását, másrészt a kisülési csőben korom lerakódást okozhatnak, s a bevitt összetett oldószerkeverék molekulái jelentős háttéremissziót, spektrális zavarást okozhatnak. A GC-MIP-AES összekapcsolás elsősorban ezen problémák megoldását továbbá az összekötő vonal fűtését igényli. Az összekapcsolás a MIP-AES mindhárom egységét (mintabetáplálás - interfész, plazma torch - rezonátor, spektrométer) érintheti. A MIP verzetilitása lehetővé teszi egyedi, célraorientált eszközök házilagos kifejlesztését. Hosszú ideig ez a tendencia érvényesült, s csak 1990-től jelent meg a piacon gyárilag készült integráltan tervezett GC-MIP-AES berendezés [395]. Az első közlemény a GC-MIP-AES rendszerről 1965-ben jelent meg: McCormack et al. [329] a kisteljesítményű atmoszférikus argon MIP-et közvetlenül a rezonátor üregben kötötték össze a gázkromatográfiás oszloppal. A kisugárzott fényt oldalirányból a kisülési csőben keresztül detektálták. Cl, Br, I, S és P heteroatomokat tartalmazó szerves vegyületek nyomnyi mennyiségeit tudták ily módon kimutatni. A mérést jelentős háttérsugárzás zavarta. Bache és Lisk [24, 28] később csökkentett nyomású hélium MIP-et alkalmaztak, amellyel igen jó szelektivitással tudtak fémek (Hg, Cr, Be, Al, Cu, Ga, Fe, Sn, V, As, Sb) és nemfémek (Cl, Br, I, O, S, N, P, H, D) elemeket detektálni [28, 120, 269, 331, 454, 457]. A hélium MIP-ben atomi emissziót tudtak mérni, míg az argon MIP-ben jó néhány elem (F, Cl, Br, N, O) csak kétatomos molekula formájában volt gerjeszthető. A szén lerakódást a kvarc kisülési csőben oxigén "tisztító" gáz hozzáadásával csökkentették [120, 269]. Ugyanakkor azonban a kromatográfiás rendszerrel történő összeköttetést értelemszerűen megnehezítette a csökkentett nyomású MIP. Az oszlop kimenetén emiatt állandó nagyságú csökkentett nyomást kell fenntartani. Csökkentett nyomású MIP-detektorral ellátott gázkromatográfokat később az Applied Chromatography Systems Ltd. (Luton, England) forgalomba hozott [331], azonban a vákuumszatolás említett nehézségei miatt ez a rendszer nem terjedt el széleskörben. A GC-MIP csatlások elterjedésében áttörést hozott a hélium MIP stabil atmoszférikus működtetését lehetővé tevő Beenakker-féle TM (010) módusú hengeres üregrezonátor kifejlesztése [46, 47, 48, 49, 490]. Ezzel lehetővé vált a hélium-MIP "végablakos" megfigyelése, s így a kvarc kisülési csővön keresztüli oldalirányú megfigyelésnél fellépő zavaró

hatások is elkerülhetővé váltak. Az első ilyen jellegű csatolást a Varian 2440 lángionizációs detektorral ellátott gázkromatográfánál írták le (Quimby et al., [396]). Az összekötő vezetékét és szeleprendszert a GC-oszlop fűtött terével összekapcsolt kemencében helyezték el. Itt történt az effluens gázáram, a plazma gázáram és a reagens gázáram összekeverése. A szeleprendszer lehetővé tett az oldószergőzök kifűjását. Később egyszerű áramlás megosztásos megoldást is kidolgoztak kiküszöbölve a magas hőmérsékletű szelepet, közvetlenül a kisülési csőbe vezetve a kapilláris oszlop kimenetét [148, 392, 393]. A fenti rendszerekben a spektrumot egycsatornás monokromátorral detektálták. E rendszerek különösen hasznosnak bizonyultak a halogének, P, S, O, H és C elemspecifikus detektálására 10-100 pg abszolút kimutatási határokkal, 10^3 - 10^5 nagyságrendű szénre vonatkoztatott szelektivitással. Az oldószergőzök kiküszöbölésére Tanabe et al. [462] soros detektor kapcsolást alkalmaztak. Az effluens először TCD detektoron haladt át, amely az oldószercsúcsot detektálta. Ezalatt az effluenst egy négyállású szelepen keresztül kifűjták. Az oldószercsúcs befejeződése után a szelep átkapcsolásával az effluenst a plazmába vezették. A különböző eddig ismertett rendszereknél külön gondot okozott, hogy az összekötő vezetékek és szelepek fémből (rozsdamentes acélból) készültek. Emiatt ezek a rendszerek agresszívabb vegyületek meghatározására a felületi reakciók miatt nem voltak alkalmasak. Estes et al. ismertettek először kémiaiilag dezaktivált felületű összekötő rendszert [147]. Az oldószergőz hatásának kiküszöbölésére Camman et al. [103] más utat követtek. Teljesítménymodulált MIP-be közvetlenül be lehetett vezetni az effluens áramot, mivel ez így sokkal nagyobb oldószer terhelést is elviselt, mint az állandó teljesítményű MIP.

A további fejlesztések során új MIP-torch konfigurációkat dolgoztak ki. A kvarc kisülési cső elhasználódása miatt ugyanis a MIP-AES detektor hosszútávú stabilitása nem volt kielégítő. Az effluens közvetlen bevezetése a plazma gáz áramba ezt az elhasználódást még fokozhatja [120, 269, 395]. A kisülési cső védelmét a koncentrikus kettős áramlású torch konstrukciókkal javították. Először tangenciális áramlású, később lamináris áramlású rendszereket fejlesztettek ki [61, 86, 96, 172, 176, 177, 193]. Mindkét esetben a külső csőben áramlik a plazma fenntartó gáz, s a belső kapillárison keresztül vezetik be a GC-effluens gázt. A legjobb kimutatási képességet a lamináris áramlású rendszerrel érték el, míg a stabilitást a tangenciális áramlású rendszerrel sikerült jobban növelni [84, 85, 162, 250]. Quimby, Sullivan és munkatársaik [394, 395, 449, 450] 1990-ben ismertették a Hewlett-Packard cég által forgalomba hozott, integráltan tervezett GC-MIP-AES rendszert. A gázkromatográf kimenetét célszerűen a MIP-AES detektáláshoz alakították ki. A fűtött rozsdamentes acél összekötő csövön keresztül a kapilláris GC oszlop átvezethető egészen a MIP kisülési cső bemenetéhez. A hélium MIP-AES rendszer teljes egészét a GC detektálás követelményei szerint alakították ki. A zárt gázáramlási rendszerrel és vízhűtéssel ellátott kisülési csövet egy speciális, középen visszamélyített hengeres üregrezonátorban helyezték el. Az automatizált vezérlésű gázáramlási rendszer lehetővé teszi a plazma fenntartó gázhoz reagens és tisztító gázok hozzákeverését, az oldószer gőzök kifűjását, s megakadályozza a levegő visszadiffundálását a kisülésbe. A rezonátort közvetlenül a magnetronhoz illesztett tápvonalra illesztették. A sokcsatornás színkép detektálására (160-800 nm) egy konkáv holográfiás ráccsal és diódasoros detektorral ellátott spektrométert alkalmaztak. A hullámhossz ablak szélessége 10-20 nm, amely lehetővé teszi egyidejűleg 3-4 elem elemzővonalának szimultán detektálását. A készülék kimutatási képessége, szelektivitása, lineáris dinamikus tartománya, stabilitása (kisülési cső élettartama) felülmúlja a korábban kialakított rendszerekét, s nemcsak az elemspecifikus, hanem egyes elemeknél stabil izotóp specifikus (^{15}N , ^{13}C , ^{18}O) detektálásra is alkalmasnak bizonyult [394]. További technikai fejlesztését hozott a rendszernek a multikapilláris GC-oszlopok használata, amelyet Lobinski és munkatársai alkalmaztak ön-alkil vegyületek speciációs analízisére [304, 412, 414, 429]. A több mint 900 párhuzamosan kötött kapilláris oszlop segítségével jelentősen sikerült megnövelniük a MIP-be történő mintabevitel hatásfokát.

7. táblázat Áttekintés a MIP-AES gázkromatográfiás detektorkénti alkalmazásáról

MIP-AES rendszer	Minta típus	Meghatározott vegyület / elem	GC-módszer főbb jellemzői	Hivatkozások
Atmoszférikus argon-MIP	Peszticid maradványok	P és I tartalmú peszticidek	Tisztítás után az extraktum közvetlen injektálásával.	[24, 25, 26]
	Peszticid maradványok	Alkil-arzénsavak speciációja	Hidridképzés és hidegcsapdás gyűjtés után.	[456]
	Al-Zn fémötvözet	Be, Cu, Al	Kelátképzés trifluor-acetil-acetonnal.	[269, 423]
	Környezeti és vízminták	Se	Származékképzés 5-nitro-o-fenilén-diaminnal	[455]
		Szerves higanyvegyületek speciációja	Benzolos extrakció cisztein reagenssel.	[454]
		As ³⁺ , Sb ³⁺	Trifenil származékképzés után.	[457]
		Metil-higany vegyületek speciációja halakban, egyéb környezeti mintákban	Aminkomplex-képzés.	[189, 256, 458]
	Vérszérum	Cr	Kelátképzés trifluoracetil-acetonnal.	[59]
Kevertgázos (Ar/He) atmoszférikus MIP	Ólmozott benzin, kipufogógázok, légköri aeroszolok	Ólom-tetraalkil vegyületek speciációja	Hidegcsapdás gyűjtés után.	[402]
	Teljes vérminták, liszt, gyümölcsfalevél	Ge, As, Se, Sn, Sb	Hidridképzés, GC-elválasztás	[166, 356, 409, 410]
Csökkentett nyomású hélium-MIP	Peszticid maradványok	Halogén- és kéntartalmú peszticidek	Az extraktum közvetlen (tisztítás nélküli) injektálásával.	[27,28,29,354]
	Hal	Metil-higany sók speciációja	Ciszteines extrakció benzolba.	[30]
	Különbféle szerves vegyületek keveréke	Cl, O, S, N, P atomokat tartalmazó vegyületek azonosítása	Közvetlen injektálás	[71]
Atmoszférikus nyomású hélium-MIP [TM (010) rezonátor]	Ívóvíz	Trihalogénid-metán vegyületek speciációja	Az extraktum tisztítása és csapdás dúsítása után.	[392]
		Humin- és fulvosavak vízzoldható klórozott származékai	Esetenként származékképzés diazo-metánnal.	[393]
		Ólom-trialkil-kloridok speciációja	Közvetlen injektálás.	[147]
		Triklór-ecetsav	Csapdás dúsítás után.	[343]
	Peszticidek és lángmentesítők	Polibrómozott bifenilek és hasonló vegyületek	A benzolos extraktum közvetlen injektálásával.	[355]
	Polimerek	Polifoszfézin, karborán-szilikon	Pirolízis után.	[406, 424]
	Vizelet és vízminták	Fluoridok	Trimetil-szilános extrakció után.	[108]
	Ólmozott benzin	Ólom-alkil vegyületek speciációja	Közvetlen injektálással.	[150]
	Vérplazma	Fluortartalmú metabolitok	Éter extraktum közvetlen injektálása.	[195]
	Tengervíz	Alkil-higany vegyületek speciációja	Extrakció ciszteinnel benzolba.	[107, 149]
	Vízminták	Halogénezett szerves vegyületek	Csapdás dúsítás után. Fűtött kisülési csővel a pirolízis elősegítésére.	[105]
	Diesel olaj standard referencia minta	Kéntartalom	Közvetlen injektálás. Hewlett-Packard multieleemes detektálás (S, C).	[143]
	Kátrány extraktumok standard referencia minta	Br, Cl, C, S, O, Hg-tartalmú specieszek	Közvetlen injektálás. Hewlett-Packard multieleemes detektálás.	[12]
	Csapvíz, sarkvidéki hóminták	Ólomtartalom	Ditiokarbamát komplex extrakciója hexánnal, Grignard-származékképzés.	[303]
	Vízminták	Ón-butil és ón-fenil specieszek	On-line flow injection. Elődúsítás, C18-oszlopon, majd etilálás és metanolos elúció.	[453]
Atmoszférikus hélium-MIP szuperkritikus kromatográfia	Standard oldatok	Cl, S, H, C-tartalmú szerves vegyületek	N ₂ O mobil fázis alkalmazása lehetővé tette a szén detektálását is.	[509]
	Nem illékony klórozott vegyületek	Klórtartalom	CO ₂ mobil fázis	[505]

A GC-MIP-AES rendszer igen hatékony analitikai eszköznek bizonyult számos területen, s kiemelkedő lehetőségeket nyújt a speciációs analitika számára. A 7. táblázat áttekintést tartalmaz a GC-MIP-AES analitikai alkalmazásairól. Újabb alkalmazásokról két áttekintő munkában

találhatunk további adatokat [79, 417], különösen ígéretesnek látszik a szilárd fázisú mikroextrakcióval kombinált gákkromatográfia (SPME-GC) MIP-AES detektálással megvalósított változata [446, 411]. A táblázatban szerepel a MIP-AES detektor alkalmazása a szuperkritikus CO₂ fluid kromatográfiában (SFC) is. Az első SFC-MIP kapcsolásról Lufer et al. (1988), majd Motley és Long számoltak be 1990-ben [308, 351, 352]. A legfőbb problémát a kromatográfiás oszlop kivezetésén a szuperkritikus fluidum (CO₂) expanziója okozza, mivel ez a mobil fázis jelentős lehűlésével jár, s a CO₂ kifagyhat a kimeneten. A probléma a plazmagáz és az interfész fűtésével oldható meg [508, 530]. Az SFC alkalmazása számos még csak részben kiaknázott előnnyel jár a hagyományos GC-MIP-kapcsoláshoz viszonyítva [58, 98].

2.4.4. Mintabevitel a MIP-be termikus elpárologatással

A MIP sajátosságainak legjobban megfelelő gáz- illetve gőzformájú mintabevitel nem illékony minták (oldatok, szilárd anyagok) esetében csak külső termikus támogatással oldható meg. Mikromennyiségű oldat- vagy szilárd minták esetében jól alkalmazhatók a különböző **elektrotermikus elpárolgatási technikák**, mivel gyors felfűtéssel képesek impulzus-szerűen koncentrálni és jó hatásfokkal a kisülésbe juttatni a mintát a MIP által elviselhető maximális tömegáram injektálási határérték meghaladása nélkül [523]. Ezekkel az eszközökkel megoldható a minta előzetes szárítása és termikus előkezelése (hamvasztása) során keletkező gőzök elvezetése a MIP stabilitásának megzavarása nélkül. Az elpárolgatási periódus során a minta gőz vagy aeroszol formában továbbítható a kisülésbe [262, 263, 314, 523]. A rövid időtartamú párolgatás után a kisülésbe jutó analit emissziója tranziens jelet ad, a színképdetektáló rendszert ennek megfelelően kell kialakítani. A 8. táblázatban összefoglaltam a MIP-AES mintabevitelhez eddig alkalmazott módszereket, ide sorolva a mikroív-, szikra-, lézer- és egyéb párolgatási módszereket is. A terminológiai zavarok elkerülése végett javasolta Matusiewicz ezen technikák egységes elnevezésére a **termikus párolgatási módszerek** kifejezés használatát, függetlenül attól, hogy az ehhez szükséges magas hőmérsékletet elektromos fűtéssel, besugárzással, elektromos kisüléssel vagy termikus energiaközléssel biztosítjuk [321, 322]. A továbbiakban ezt a terminológiát alkalmazom, azonban meg kell jegyezni, hogy a MIP-AES-ben sikeresen alkalmazott módszerek túlnyomórészt az atomabszorpciós méréstechnikához kifejlesztett elektrotermikus atomizátorok célszerű átalakításán alapulnak [322].

8. táblázat

MIP-AES mintabevitelre alkalmazott (elektro)termikus elpárolgatási módszerek

(Elektro)termikus párolgató eszköz	MIP-típus*	Hivatkozások
Platina-szál, hurok vagy csónak	Ar-MIP	[8, 118, 344, 420, 467]
Tantál csónak vagy szalag	Ar-MIP, He-MIP (a), AN-MIP	[38, 99, 167, 168, 232, 233, 360, 361, 366, 489, 520]
Tantál szál	Ar-MIP, He-MIP (r), He-MIP (a)	[17, 18, 19, 81, 264, 265, 270, 366, 444, 477, 520, 526]
Volfrám csónak	He-MIP (a), He-MIP (r)	[106, 401, 459]
Volfrám szál vagy hurok	Ar-MIP, He-MIP (r), AN-MIP, He-MIP(a)	[8, 109, 133, 265, 266, 373, 422, 404]
Grafít rúd vagy cső	Ar-MIP, AN-MIP	[4, 21, 51, 76, 315, 316, 317, 318, 328, 435, 501]
Grafít tégely	He-MIP (a), Ar-MIP	[118, 167, 168, 366, 395, 526]
Grafítszál-köteg	He-MIP (a)	[50]
Kvarc tégely	He-MIP (a)	[43, 198]
Volfrám mikroív	Ar-MIP, He-MIP (a), AN-MIP	[93, 129, 262, 287, 434, 521, 524]
Lézer elpárolgatás	Ar-MIP	[151, 237, 292, 293, 484]
Nagyfeszültségű szikra	Ar-MIP	[146, 200, 201, 345, 346]

*Ar-MIP: atmoszférikus argon-MIP,
He-MIP (r): csökkentett nyomású hélium-MIP,
He-MIP (a): atmoszférikus nyomású hélium-MIP,
AN-MIP: MIP-ben gerjesztett "aktív nitrogén" áramlás [365]

Elektrotermikus párolgatásos mintabevitelhez eleinte fémből készült eszközöket alkalmaztak. Az első ilyen jellegű közleményt Runnels és Gibson [420] publikálták, akik egy kisméretű üveg párolgató kamrába beépített Pt-szálról illékony fém-kelátokat és egyéb illékony

fémsókat (pl. halogenidek) párologtattak atmoszférikus argon-MIP-be. Öt elemre közöltek kimutatási határokat. 10^{-10} - 10^{-12} g abszolút kimutatási határokat értek el. Erős mátrixhatásokat tapasztaltak és az analitikai görbék még log-log koordináta rendszerben sem voltak linearizálhatók. Aldous et al. [8] később ugyancsak platinadrótot vagy volfrám hurkot használtak, s először mutattak rá arra, hogy a párolgási és a transzport folyamatok szabályozásával egy adott elemnek különböző kémiai formái külön is meghatározhatók (speciáció). A Runnels és Gibson által leírthoz hasonló párologtató cellát használtak Kawaguchi és munkatársai [17, 18, 19, 264, 265, 270, 520], amelyben volfrám hurokról vagy tantál drótról párologtatták a mintát atmoszférikus argon-MIP-be, vagy csökkentett nyomású hélium-MIP-be. 2-5 μ l vizes oldatból meghatározott 11 elemre közöltek kimutatási határokat, amelyek ng cm^{-3} (vagy az alatti) tartományba estek. Módszerüket biológiai minták elemzésére alkalmazták, ezért részletesen tanulmányozták a könnyen ionizálható alkálifémek jelenléte által okozott mátrixhatásokat is. Megállapították, hogy KCl hozzáadása a sok elem esetében növeli a vonalintenzitásokat. Tantál szalagot használtak az elpárologtató egységben Fricke et al. és van Dalen et al. [167, 168, 489]. Ez utóbbi esetben 20 μ l oldat-bemérés mellett halogénelemekre és kénre a kimutatási határok mg-dm^{-3} -nél kisebbek voltak. A kalibrációhoz a standard addíció módszerét alkalmazták. Volfrám csónakot alkalmaztak Tanabe és munkatársai [106, 459], továbbá Rait et al. [401] csökkentett ill. atmoszférikus nyomású hélium-MIP-be történő párologtatáshoz. Brooks és Timmins miniatűr, automatikus adagolóval ellátott mintabevivő párologtató eszközt fejlesztettek ki atmoszférikus hélium-MIP-hez, amelyben a párologtatást a tantál drót egyenáramú fűtésével [81, 444, 477] oldották meg. 5-25 μ l mintatérfogat bemérésekor jobb kimutatási képességet értek el, mint az addig alkalmazott módszerekkel. Érdekes új fejlesztési irány kezdődött a MIP gerjesztéssel előállított aktív nitrogén gázáram (AN-MIP) és különböző elektrotermikus párologtatási módszerek kombinálásával [365]. A lefelé irányított aktív nitrogénáram jelentős koncentrációban tartalmaz metastabil triplett állapotú molekulákat (N_2 ($\text{A}^3\Sigma_u^+$)). Ezt a jelentős gerjesztési energia átvitelre képes gázáramot keverték a fölfelé párologtatott minta gőzével. Szilárd és oldatmintákkal egyaránt próbálkoztak fém tégelyből, csónakról és drótról történő elpárologtatással [232, 233, 360, 361]. Fémek, kén és foszfor esetében négy-öt nagyságrendű dinamikus tartományt kaptak és pg-ng tartományba eső kimutatási határokat. Az AN-MIP technika alkalmazását hátráltatta, hogy csak alacsony nyomáson (1-30 Torr) működőképes és emiatt a minta-anyagáram befogadóképessége is korlátozott.

A grafitból készült elektrotermikus párologtató eszközök egyik első formája a fűthető grafit tégely, amelynek Ar-MIP-hez történő alkalmazásáról Fricke et al. közöltek adatokat [167, 366]. A rendszert mono- és multielemes meghatározásokra egyaránt kipróbálták, az utóbbi esetben 2000°C kompromisszumos párologtatási hőmérséklettel [167, 415, 416, 526]. A kimutatási határok 5-10 μ l oldat bemérése esetén a 10-300 pg tartományba estek. A tégely fölötti kupolát 6 cm hosszú tefloncső kapcsolta a kisülési csőhöz.

Beenakker et al. [50] 2 mm vastag, fűtött grafit-szál-köteget alkalmaztak Pyrex üveg kamrában 1-3 μ l oldat elpárologtatására atmoszférikus hélium-MIP-be. Az összekötő cső hossza mintegy 10 cm volt. Az atmoszférikus hélium-MIP alkalmazásával kilenc elemre (halogének, kén, fémek) elért kimutatási határok ng nagyságrendűek voltak.

Alder et al. [4] grafit rúdról történő elpárologtatást alkalmaztak csökkentett nyomású térben, Ar-MIP-be történő mintabetáplálásra. A kimutatási határok ng nagyságrendűek voltak.

Volland et al. [501] az AAS célra kifejlesztett Varian CRA-63 atomizálót alakították át atmoszférikus hélium- és argon-MIP-hez történő csatolásra. A grafit cső belső falára előzetes elektrolízissal leválasztott fémeket a kemence fűtésével párologtatták el és a plazmagáz árammal juttatták a grafitcsőhöz közvetlenül illesztett kisülési csőbe. Fémek nyomszennyezőinek meghatározásakor 1-10 ng abszolút kimutatási határokat kaptak, 6-20% volt a koncentráció meghatározásának r.s.d. értéke.

Broekaert és munkatársai [21, 76] atmoszférikus argon-MIP és az AAS célra készült Perkin-Elmer HGA-74 grafit-kemence összekapcsolását oldották meg. A plazma folyamatos fenntartására külön gázáramot használtak. Ehhez egy kétállású szelep segítségével hozzáadható a

graficsövön keresztül vezetett szállító gázáram. A szállító gázáram a szelep átállításával a grafit cső két végén bevezetve a kemence adagoló nyílásán keresztül távozik. Ebben a szelep állásban 5-50 µl oldat, vagy maximum 2 mg szilárd porminta adagolható mikrofecskendővel a kemencébe, s utána a szárítás és termikus előkezelés elvégezhető. A keletkező gőzök és bomlástermékek így nem jutnak a MIP-be, s nem zavarják meg annak stabilitását. A szelep átfordítása után a kemence gyors, 2000-3000°C-ra történő felfűtése során keletkező aeroszol, illetve gőzfelhő egy kb. 30 cm hosszúságú üvegcsövön keresztül elfújható a kisülési cső irányába. Mivel ebben az állásban a grafitcső mintaadagoló nyílása is nyitva van, az aeroszol felhő egy része ezen keresztül távozik, s jelentős (kb. 90%-os) veszteség lép föl. Az abszolút kimutatási határok az 1-10 ng tartományba estek, ez oldatok bemérésekor 10^{-2} - 10^{-1} mg·dm⁻³ koncentrációnak felelt meg. Reális minták (biológiai anyagok) elemzésekor a koncentrációmeghatározás relatív szórása 10-25% volt. Jelentős mátrixhatást tapasztaltak. A mintamátrix hatására a különböző elemek elemzővonalain jelcsökkenés és növekedés egyaránt előfordult. A rendszer előnye, hogy egyszerűen kezelhető, s a hőmérséklet program a minta sajátosságainak megfelelően választható meg.

Matousek és munkatársai a Varian Techtron CRA-63 elektrotermikus analizátorát alakították át atmoszférikus argon- és hélium-MIP kisüléshez történő kapcsoláshoz [315]. A pirolitikus bevonattal ellátott grafitkemencét függőlegesen szerelték, körülvéve mintegy 10 cm³ térfogatú Pyrex üvegházzal. Az alul bevezetett plazmagáz a grafitcsövön keresztül (és azt körülfoltyva) a felső kupolás részhez illesztett kisülési csövön keresztül közvetlenül bejut a MIP-be. Hélium-MIP-ben nemfémeket (Cl, I, S, P) határoztak meg. Részletesen vizsgálták a könnyen ionizálható elemek által okozott mátrixhatásokat [315, 316, 317, 318]. Megállapították, hogy a könnyen ionizálható elemek az ionizációs potenciáljuk függvényében jelentősen megváltoztatják a plazma sajátosságait, csökkentik a gerjesztési hőmérsékletet, s növelik vagy csökkentik a különböző elemek vonalainak emisszióját. Ezen hatás okai rendkívül összetettek, az elektronkoncentráció és a plazmahőmérsékletek megváltozása mellett szerepet játszik a párolgási viszonyok megváltozása az atomizátorban és a plazmában is. Általában véve azonban intenzitásnövekedést tapasztaltak, s ezért az alkálifém adalék (pl. Rb, Cs) rutinszerű alkalmazását javasolják az analitikai teljesítőképesség növelése érdekében. A különböző elemek intenzitáseloszlása a plazmafonal hossz tengelye mentén érdekes képet mutatott. Az analit elemek a kisülésbe történő belépésük közelében mutattak maximális intenzitást, a plazmafenntartó gáz viszont a kisülés középső zónájában. Ebből arra következtettek, hogy az analit elem ionjait a mikrohullámú tér a kisülési cső fala felé felgyorsítja, s a falnál kilépnek a plazmából mielőtt a maximális gerjesztés zónáját elérhetnék.

Bauer és Natusch [43] szilárd minták termikus bontására kvarc vagy grafit tégelyben indukciós fűtést alkalmaztak. A mintát 25°C-ról 1000°C-ra fűtötték fel 140°C·min⁻¹ sebességgel. A fejlődő gőzöket atmoszférikus hélium-MIP-be vezették. A fémes és nemfémes elemek egyidejű detektálásával következtettek a mintában lévő specieszekre. Ezt azonban az elgőzölgés előtti kémiai reakciók megnehezítik, s a módszert emellett is számos kémiai zavaró hatás terheli.

A termikus párologtató eszközök külön csoportját alkotják a különböző kisülések (mikroív, szikra, lézer párologtatás, üregkatód [102], tandem-MIP [504]) alkalmazásán alapuló berendezések. A Hieftje által kidolgozott volfrám nagyfeszültségű pulzáló mikroívvel [93, 129, 262, 287, 434, 521, 524] 10 µl mennyiségű, előzetesen az elektródra szárított oldatminta gőzölgötthető el, s bevezethető atmoszférikus argon- vagy hélium-MIP-be. A kimutatási határok 14 elem esetében a 10^{-10} - 10^{-4} g tartományba estek.

A nagyfeszültségű szikrával történő elpárologtatást fémek és fémötvözetek elemzésére alkalmazták atmoszférikus Ar-MIP segítségével [51, 146, 200, 201, 345, 346]. A kimutatási határok µg·g⁻¹ nagyságrendbe estek.

Szilárd minták mikromennyiségei párologtathatók el lézerrel, s a keletkezett gőz/aeroszol felhő csökkentett nyomású vagy atmoszférikus nyomású argon-MIP-be vezethető. A rezonátor megfelelő kialakításával a minta magában a rezonátorban is elhelyezhető, s így nem szükséges a minta-aeroszol hosszú transzportja. A spektrum detektálásához időfelbontásos szinképdetektálás szükséges [109, 237, 290, 292, 293, 484].

Összegezve elmondható, hogy a termikus párologtatás alkalmazása megnyitotta a MIP-AES oldatos és szilárdpróbás elemanalitikai alkalmazásának lehetőségét. Különösen mikromennyiségű minták esetében versenyképes az alkalmazása, fémes és nemfémes elemekre pg-ng tartományba eső abszolút kimutatási határok érhetők el. Ugyanakkor jelentős mátrixhatásokkal kell számolnunk, különösen a könnyen ionizálható alkálifémek okoznak jelentős jelváltozást. Kimutatási képesség szempontjából a mikrocellás (fémszál, fémhurok) párologtatási módszerek a leghatékonyabbak, az atomabszorpciós grafitkemencés módszer átalakításával viszont olyan egyszerűbben kezelhető módszerek fejleszthetők ki, amelyekkel jól hasznosíthatók a grafitkemencés atomizáció atomabszorpciós alkalmazása során kialakított módszerek. Ezen berendezéseknél várhatóan javítható az analitikai teljesítőképesség az aeroszol transzport hatékonyabb megvalósításával, s a minta befogadása szempontjából kedvező kisülési geometria kialakításával.

2.4.5. Oldatporlasztásos mintabevitel a MIP-be, az elemspecifikus HPLC detektálás lehetőségei

Az oldatporlasztás a lángemissziós spektrometria, az atomabszorpciós spektrometria és az ICP-AES jól bevált mintabeviteli módszere [64, 223, 452, 510]. Az oldatporlasztás ma rendelkezésre álló módszereit a lángok és az induktív csatolású plazma sajátosságainak megfelelően alakították ki. E sugárforrásokban feltételezhető, hogy a plazmába bevezetett nedves aeroszol deszolvatálásához, a száraz aeroszol részecskék elpárologtatásához, a keletkező molekulák termikus disszociációjához, s a szabad atomok termikus disszociációjához elegendő energia és idő áll rendelkezésre. A jó hatásfokú atomizációhoz a plazma gázhőmérsékletének elegendően nagyra kell lennie, s a porlasztónak kellően finom ($<1\ \mu\text{m}$) aeroszolt kell produkálnia, amely kis vívógáz sebességgel a plazmába szállítható, s így ott elegendő időt tölthet a teljes atomizációhoz. A porlasztó rendszer teljesítőképessége nagymértékben meghatározza az alkalmazott spektrometriai módszer teljesítőképességét. A porlasztónak jó hatásfokkal képesnek kell folyamatos és kellően finom szemcseméretű aeroszol áram előállítására, amely illeszthető a sugárforrás paramétereire (gázáram, hőmérséklet, anyagáram terhelhetőség). A porlasztással előállított nedves aeroszolak befogadása szempontjából a MIP sajátosságai lényegesen különböznek a kémiai lángok és az ICP adottságaitól. A MIP fenntartásához egy-két nagyságrenddel kisebb gázáram ($0,1\text{--}2\ \text{dm}^3\ \text{min}^{-1}$) szükséges, s ennek megfelelően az anyagáram terhelhetősége is egy-két nagyságrenddel kisebb. Emellett a gázkinetikai hőmérséklet alacsony ($\sim 2000\ \text{K}$), s a rendelkezésre álló teljesítmény is csekély ($25\text{--}200\ \text{W}$). Az oldatporlasztásra alkalmazott pneumatikus porlasztók:

- a Meinhard típusú koncentrikus porlasztó [336],
- a keresztáramú v. szögporlasztó [11, 65, 92, 135, 153, 169, 278, 371, 488],
- a Babington típusú (V-nyílású és GMK) [22, 23, 330, 447, 471, 516], továbbá
- az üvegszűrő betétes porlasztók [13, 288, 432]

stabil működtetéséhez szükséges gázáram az ICP-AES esetében $1\text{--}2\ \text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, az FAAS esetében elérheti az $5\ \text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ értéket is. Az oldatfelvétel általában $1\text{--}2\ \text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ nagyságú, s az aeroszol előállítás hatásfoka $2\text{--}5\%$ [72].

A pneumatikus porlasztók szokásos üzemmódjukban tehát $20\text{--}50\ \text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ aeroszol anyagáram terhelést jelentenek a MIP számára, amely $20\text{--}50$ -szeresen meghaladja a MIP stabilitásának megzavarása nélkül befogadható $1\ \text{mg}\ \text{min}^{-1}$ anyagáram nagyságot [296, 523]. Ehhez olyan szállítógázáram társul, amely argon esetében a kis teljesítményű MIP stabil fenntartásához szükséges maximális értéket megközelíti, hélium esetében pedig meg is haladja [523]. Az ICP-AES-ben jól bevált porlasztók így közvetlenül legfeljebb argon-MIP-hez alkalmazhatók, az anyagáram terhelés azonban ez esetben is az elviselhető maximális határ közelében van.

Az oldatporlasztásos mintabevitel anyagáramának illesztése a MIP befogadóképességéhez egyrészt a porlasztás hatásfokának növelésével és ezzel egyidejűleg az aeroszol deszolvatálása révén javítható [152, 246, 298, 314, 441, 523], másrészt a MIP-torch konstrukciójának megváltoztatásával, a mikrohullámú teljesítmény növelésével [90, 181, 268, 270, 272]. A porlasztás hatásfokának javítása különösen a HPLC-MIP csatolás szempontjából fontos, s ehhez

nem nélkülözhető az olyan nagyhatékonyságú porlasztási technikák alkalmazása, amelyben az oldatporlasztás fizikai folyamata elválasztható az aeroszol szállításától. Ilyenek az ultrahangos porlasztás [64, 110, 228, 374, 382, 466, 512], a thermospray [284, 431], a jet ütközéses [134] és a nagynyomású hidraulikus porlasztás [55, 385, 386]. A MIP-torch fejlesztéseknek a teljesítménynövelés mellett fontos célja a nedves aeroszolk befogadására alkalmas kisülési geometria kialakítása [61, 280].

Az oldatporlasztásos mintabevitel alkalmazása a MIP-AES-ben a fentiek miatt mindig komplex feladatot jelentett, s szinte minden esetben szükségessé tette a porlasztórendszer és a MIP-torch összehangolt átalakítását, továbbá a mintabevittel kapcsolatos zavaró hatások felmérését. Ezért a porlasztásos mintabeviteli technikák MIP-AES alkalmazását nem lehet eszközökhöz kötve áttekinteni, célszerűbb időrendi sorrendben bemutatni az eddig elért eredményeket.

A pneumatikus porlasztást eleinte csak argon-MIP-hez tudták alkalmazni, mivel a hélium-MIP fenntartásához szükséges gázáramok nem elegendőek az ilyen típusú porlasztók működtetéséhez. Ez esetben is szükség volt azonban az aeroszol deszolvatálására [152, 227, 267, 298, 440, 441]. Skogerboe és Coleman [440] vizes oldatok argon-MIP-be történő porlasztásakor azt tapasztalták, hogy az érzékenység 16-szorosra növekedett az aeroszol áram deszolvatálásával.

Beenakker a TM (010) rezonátor [46] és derékszögű porlasztó [278] alkalmazásával megoldotta előzetes deszolvatálás nélkül a vizes oldatok porlasztását argon- és hélium MIP-be is. Berendezésében a porlasztó gázáram $1,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, az oldatfelvétel $1,7 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ volt, 2% porlasztási hatásfok mellett. Így a plazma oldószerterhelése 34 mg min^{-1} tömegáramnak felelt meg. Vízhűtéses deszolvatáló beépítésével ezt a terhelést $\sim 15 \text{ mg min}^{-1}$ -re csökkentette, amely megfelelt a víz gőznyomásának a hűtő hőmérsékletén. Deszolvatálás alkalmazásakor a hélium-MIP 150 W, az argon-MIP 50 W mikrohullámú teljesítmény mellett begyűjthető és stabilizálható. Deszolvatálás nélkül elemtől függően az analitikai érzékenység 2-10-szeres faktorral csökkent [48]. A hélium-MIP fenntartásához szükséges 150 W betáplált teljesítmény mellett a kvarc kisülési cső gyorsan elhasználódott, ezért Beenakker alumínium-oxid vagy bór-nitrid alkalmazását javasolta. Az oldatporlasztásos MIP-AES módszernél jóval több zavaró hatást tapasztaltak, mint az ICP-AES esetében, ezért a kalibrációhoz Skogerboe et al. belső standard alkalmazását javasolták [440]. A klasszikus párolgási zavarás a kalcium és foszfát együttes jelenlétekor megfigyelhető volt [267, 298], illetőleg a stabil monoxidokat képező elemeknél is tapasztaltak érzékenységsökkenést [36, 298]. Alkáli-halogenidek jelenlétekor különösen erős mátrixhatások jelentkeztek [227, 267, 298]. Ezek a hatások nagymértékben függtek a használt kísérleti berendezésektől is. Kawaguchi [267] azt tapasztalta, hogy 1000 ppm Na vagy K a Ca emisszióját tízszeresére növelte és a plazma térbeli alakja is megváltozott. Beenakker et al. [48] ezeket a tapasztalatokat csak részben erősítették meg. Azt találták, hogy 2000 ppm KCl egyes elemek emisszióját kétszeresére növeli, másokét pedig nem befolyásolja, vagy kismértékben csökkenti. Lichte et al. [298] arról számoltak be, hogy nedves aeroszol betáplálásakor az emittált intenzitásokra még az sem gyakorolt szignifikáns hatást, ha a porlasztott oldat nátriumtartalma 1000-szeresen meghaladta az analit koncentrációját, ezzel szemben deszolvatálás esetén a nátrium/analit 1000-szeres koncentráció aránya kétszeres intenzitáscsökkenést okozott az aeroszol transzport hatékonyságának csökkenése miatt [440]. Beenakker et al. [50] 1980-ban megjelent közleményükben részletesen összefoglalták a pneumatikus oldatporlasztásos mintabevitel addigi tapasztalatait, s arra a következtetésre jutottak, hogy bármilyen jól illesztjük is a MIP gázáramát és a porlasztó által keltett aeroszol terhelést, szükség van a kisülési cső előtt előatomizáló eszköz alkalmazására, függetlenül attól, hogy deszolvatáljuk-e az aeroszolt vagy sem. Zander és Hieftje szerint [523] ez a megközelítés nem számíthatott széles körben elfogadásra, s célszerűbb iránynak tartották új torch konstrukciókkal nagyobb mikrohullámú teljesítmény alkalmazását [270, 90, 181, 268, 272] annak ellenére is, hogy ezáltal elveszítjük a MIP kis teljesítményigényéből adódó egyszerűség előnyét, s nő a mikrohullám szóródásból adódó biztonsági kockázat is [291, 314, 523]. Matousek et al. [314] hasonló megfontolásokra alapozva néhány évvel később úgy vélekedtek, hogy az oldatporlasztásos

mintabevitel nem a MIP-AES, hanem a MIP-MS esetében lehet nagy teljesítőképességű módszerek alapja. A kis teljesítményű MIP-MS csatolás jóval egyszerűbben megoldható, mint az ICP-MS összekapcsolás [183]. Douglas et al. [136, 137] sikeresen megvalósították a TM (010) rezonátorral fenntartott argon-MIP és quadropól tömegspektrométer összekapcsolását oldatporlasztásos mintabevitel és deszolvatálás esetén. A MIP-MS rendszerrel alacsonyabb kimutatási határokat kaptak, mint az ICP-MS rendszerrel, ugyanakkor az elemek közti zavaró hatások nagyobbak voltak a MIP-MS esetében [137]. Későbbi fejlesztésekkel azóta megvalósították a csökkentett nyomású és atmoszférikus hélium-MIP összekapcsolását quadropól [156] és nagyfelbontású tömegspektrométerrel [142] is.

Az oldatporlasztásos mintabevittel kapcsolatos problémák megoldására irányuló törekvések a MIP-AES területén a továbbiakban három irányban folytatódtak:

- nagyteljesítményű torch konstrukciók kialakítása,
- kedvező mintabevitelű geometriájú plazmaformák kialakítása és
- nagyhatékonyságú porlasztási módszerek alkalmazása.

A három terület természetesen nem választható el egymásól, hiszen az új torch konstrukciók új plazmaformák kialakítására is lehetőséget teremtettek, s ezekhez jobban lehetett illeszteni a nagyhatékonyságú porlasztási módszereket.

Shimizu et al. 1 kW teljesítményű MIP-torchot fejlesztettek ki nedves aeroszolk közvetlen elemzésére [439]. A nagy teljesítmény miatt számos technikai nehézség adódott, gyakran megolvadt a kisülési cső ill. a torch alumínium alkatrészei. Gyakorlati alkalmazásról nem számoltak be. Haas, Carnahan, Caruso és munkatársaik [82, 100, 190, 191, 192, 194, 339, 340, 486, 487] 1982-től kezdve számos közleményben rámutattak, hogy vizes oldatok deszolvatálás nélküli közvetlen elemzéséhez 300-500 W-ra kell növelni a betáplált mikrohullámú teljesítményt. Ennek eléréséhez javították a Beenakker-féle TM (010) rezonátor energiabecsatolásának határfokát [340], s új, az ICP-hez hasonló három gázárammal (minta-gáz, plazmagáz, hűtőgáz) működtethető keskenyített kvarc torchot konstruáltak, amellyel ellipszoid alakú hélium-, argon-, nitrogén- és levegő-MIP is fenntartható 3-18 dm³ min⁻¹ gázárammal. Argonnal egyes esetekben az ICP-hez hasonló toroidális plazmageometriát is meg lehetett valósítani. Vizes oldatokban számos elemre (Cr, Sr, Ca, Cu, Mo, Pb, B, Na, La, W, Fe, Zn) kalibrálni tudták a levegő-MIP-AES rendszert [486], de a könnyen ionizálható elemek jelenléte jelentős zavaró hatásokat okozott [82]. Különösen az alkáli- és alkáliföldfémek kimutatására bizonyult alkalmasnak a rendszer, argon-MIP-ben esetenként 100-szor jobb kimutatási határokat és érzékenységi faktorokat kaptak, mint argon-ICP-ben [194]. A Ca kimutatási határára 4 pg ml⁻¹ értéket kaptak [191]. Deutsch és Hieftje 200 W teljesítményű nitrogén-MIP-be tudták a fenti torch konstrukció alkalmazásakor pneumatikus porlasztással vizes oldatokat betáplálni [126, 127, 128]. A jel/zaj viszony és az analitikai görbe linearitása a Ba, Cd, Cu, K, Li, Mg, Na, Pb, P, S esetében összemérhető volt az egyéb MIP-AES módszerekkel elértekkel, a gerjesztési hőmérséklet alacsonyabb volt, mint hélium- vagy argon-MIP-ben. Hélium- ill. nitrogén-MIP fenntartására vizes oldatok elemzéséhez Leis és Broekaert 800 W teljesítménnyel működtethető berendezést fejlesztettek ki [291]. Ilyen szélsőségesen nagy teljesítményű mikrohullámforrások azonban rendkívül veszélyesek a környezetükre megfelelő árnyékolás nélkül, s ez a körülmény a gyakorlati alkalmazást is hátráltatta.

Párhuzamosan a közepes és nagyteljesítményű MIP torchok kifejlesztésével kezdődött egy olyan új fejlesztési irány, amely nem a teljesítmény növelésére, hanem a hatékonyabb teljesítmény-átadásra és a mintabevitel szempontjából kedvező kisülési geometria kialakítására helyezte a hangsúlyt. Bollo-Kamara és Coddington [61] e célból megnövelték a Beenakker-féle TM (010) rezonátor henger hosszúságát, s az addig alkalmazott 1,5-2 mm belső átmérőjű (6,5-7 mm külső átmérőjű) kisülési cső helyett először alkalmaztak kvarcból készült koncentrikus kettős kisülési csövet. A külső csőbe csavarmenetes betétet keresztül tangenciális irányban vezették be a plazmafenntartó gázt, míg az ultrahangos, deszolvatálás nélküli vagy deszolvatálós porlasztással [61, 112, 337, 499, 513] előállított aeroszol bevezetésére a belső cső szolgált, amely mintegy 0,5 cm távolságban ért véget a rezonátor üreg hátsó fala előtt. A rezonátor üregbe benyúló külső cső

átmérője belül 4 mm, kívül 6 mm volt. $3 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ hélium fenntartó gázárammal toroidális plazma alakult ki a kisülési cső falával érintkezve, középen mintegy 2 mm átmérőjű sötétebb résszel. $4 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ értékre növelve a plazmafenntartó gázáramot a kisülési cső közepén forgási ellipszoid jellegű ún. szuszpendált kisülés alakult ki, amely nem érintkezett a cső falával. E plazmaforma kialakulása után a fenntartó gázáram $0,65 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ értékre csökkenthető a plazma alakjának megváltozása nélkül. A porlasztó gázáram sebessége a középső csőben $0,4\text{-}1,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ értékek között változtatható. Ez utóbbi plazmaformát mind a mintabevitel hatékonysága, mind pedig a kisülési cső élettartama szempontjából kedvezőbbnek találták. Ezt a torch formát később számos további munkában felhasználták különböző típusú porlasztókhoz és a közepes teljesítményű (200-500 W) MIP-hez is [340]. A Beenakker-féle rezonátor konstrukciójának megváltoztatása nélkül 2,5-4 mm belső átmérőjű vékonyfalú (max. 1 mm falvastagságú) kvarc kisülési csövekkel Kollotzek, Tschöpel és Tölg stabil háromfonalas plazmát tudtak száraz argon plazmagázzal kialakítani a kisülési cső pontos centírozásával a rezonátor üregben (70-130 W teljesítmény és $0,3\text{-}1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ gázáram esetén) [280, 281]. Pneumatikus porlasztással bevezetett nedves aeroszol hatására a kisülési cső falán függő, vékony rétegű toroidális plazmagyűrű alakult ki, amelynek fenntartásához így egyetlen gázáram elegendő volt. A porlasztáshoz Meinhard-típusú koncentrikus porlasztót használtak, speciálisan kialakított ködkamrával, $0,36 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ oldatfelvétellel, 3%-os porlasztási hatásfokkal. 4 mm belső átmérőjű kapilláris optimálisnak bizonyult a plazma stabilitása szempontjából. Ez esetben stabil toroidális plazmát kaptak jóval nagyobb oldatfelvétel ($5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) esetén is. A háttér sugárzás minden esetben a kisülési cső fala felé növekedett, míg a különböző elemek sugárzásának radiális intenzitás-eloszlása elemenként különböző volt. Általában a kisülés középső zónájában mutatott minimumot, kivéve a könnyen ionizálható elemeket, amelyek a kisülés középpontjában mutattak maximális intenzitást. Az alkálifémek által okozott mátrixhatást $0,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-1}$ koncentrációban sem találták jelentősnek, azonban az ennél nagyobb érték már instabillá tette a toroidális plazmát. Vizes oldatokban a kimutatási határok elemektől függően $1\text{-}50 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-3}$ tartományba estek, s 3-4 nagyságrendben lineáris kalibrációs görbék kaptak. A koncentrációmérés relatív standard deviációja 1-7% közé esett. Hólé és ivóvíz minták elemzésére alkalmazták a módszert jó eredménnyel. A kimutatási határok közel egy nagyságrenddel alacsonyabbak voltak, mint a Beenakker által közölt fonalas MIP-kisülésre vonatkozó értékek [48]. A kialakított berendezést sikerrel alkalmazták HPLC elemspecifikus detektoraként szerves higany-specieszek meghatározására [279]. Az elválasztást fordított fázisú oszlopon végezték 40/60 arányú víz/metanol eluenssel. A kisülési csőben a szerves anyagok jelenlétéből adódó szén lerakódást az argonhoz kevert 8% (V/V) oxigén segítségével küszöbölték ki.

Long és Perkins [306] egy módosított tangenciális áramlású torch és javított átviteli hatásfokú TM (010) rezonátor segítségével [287] toroidális argon plazmát hoztak létre 30-70 W teljesítménnyel, $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ argon árammal. Koncentrikus pneumatikus porlasztót alkalmaztak, az oldatfelszívás sebessége $0,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ volt. Egy nagyságrenddel rosszabb kimutatási határokat kaptak, mint a Beenakker által közölt értékek [48], s jelentős mátrixhatást okoztak a könnyen ionizálható elemek $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ koncentráció fölött. A $\text{Ca}^{2+} / \text{PO}_4^{3-}$ párolgási zavarás szintén jelentős volt. Selby és Hieftje [433] 1987-ben összehasonlította a TM (010) rezonátor és a surfatron teljesítőképességét porlasztással előállított aeroszokok befogadóképessége szempontjából. Megállapították, hogy a plazmageometria kevésbé érzékeny az aeroszol bevezetésére surfatron esetében, az analitikai teljesítőképesség azonban nem különbözik lényegesen a két esetben [171].

Folytatódtak a nagyteljesítményű Beenakker-típusú rezonátorok kifejlesztésére irányuló erőfeszítések is. 1988-ban Cull és Carnahan [117] kilowatt teljesítmény betáplálására alkalmas torch-rezonátor elrendezést fejlesztettek ki. A gyakorlati alkalmazhatóságot azonban a rezonátor és a hangoló egységek hatásos hűtésének követelménye erősen korlátozta, s emellett a kimutatási határok sem javultak a háttér-színkép erős intenzitásnövekedése miatt [401]. Gehlhausen és Carnahan a berendezést 500 W teljesítmény mellett fluoridok vizes oldatból történő meghatározására használta flow injection (FI) módszerrel [173]. Zhang és Carnahan [529] egy

érdekes interfészt írtak le a berendezés folyadékkromatográffal történő kapcsolására. Anioncserélő HPLC elválasztással a halogenideket és oxihalogenideket egy folyamatosan mozgó korongra vezették köd formájában. A lecsapódott ködöt forró nitrogén árammal szárították, s a korong tovább fordulva a plazmába vitte a száraz analitot.

Új típusú, a szilárd-test áramkörös mikrohullámú generátorokhoz is illeszthető "szalag-tápvonalas" rezonátor (strip-line-cavity) kifejlesztéséről számolt be Barnes és Reszke 1990-ben [37]. A berendezéssel széles teljesítménytartományban hélium- és argon-MIP is fenntartható. 50-100 W teljesítmény és $0,3\text{-}1\text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ argon áram esetén. A plazma jól terhelhető vizes oldatok porlasztásával nyerhető nedves aeroszolokkal. A kimutatási képesség nem bizonyult jobbnak, mint a hasonló paraméterekkel üzemeltetett Beenakker-típusú rezonátor esetében, azonban a könnyen ionizálható elemek zavaróhatása csak egy nagyságrenddel nagyobb koncentrációnál jelentkezett [14].

1991-ben Jin et al. [252] ismét egy újabb torch konstrukciót ismertettek kis teljesítményű MIP fenntartásához nedves aeroszolok betáplálására. A torch három koncentrikus fémcsőből áll: a legkülső szolgál rezonátorként, a plazmafenntartó gázt vezetik a középső csőbe, s a legbelső csőbe vezetik az aeroszol vivőgázt. A lángszerű plazma a torch felső végén jön létre, a közepén keletkező "csatorna" azonban kedvező feltételeket jelent nedves aeroszolok betáplálására. 80 W teljesítményű argon plazmával deszolvatálás nélkül, ultrahangos porlasztás esetén kilenc elem kimutatási határa az $50\text{-}3000\text{ ng}\cdot\text{cm}^{-3}$ tartományba esett ultrahangos porlasztás alkalmazásával. Deszolvatálással $0,24\text{-}38\text{ ng}\cdot\text{cm}^{-3}$ tartományba eső kimutatási határokat kaptak [251]. Hélium-MIP fenntartása az eredeti torch segítségével nehézségekbe ütközött. Ennek kiküszöbölésére Pack és Hieftje a középső rézcsövet kvarccsőre cserélte, s így stabil hélium-MIP-et tudtak fenntartani 70-200 W teljesítménnyel. A módosított berendezést repülési idő tömegspektrométer (TOFMS) ionforrásként használták [375].

Wu és Carnahan 1992-ben továbbfejlesztették a nagyteljesítményű Beenakker-típusú berendezést. Három részből álló torchot fejlesztettek ki 1,6 kW teljesítményű hélium-MIP fenntartásához [517]. A külső kvarc kisülési csövet és a belső kerámia vivőgáz-csövet csavarmenetes teflon betét választotta el, amely a plazma gázáram tangenciális bevezetésére szolgál. Klór meghatározásakor ultrahangos porlasztás és deszolvatálás esetén $2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ kimutatási határt kaptak.

Matusiewicz [323] ugyancsak 1992-ben számolt be egy új típusú derékszögű, TE (101) módusú rezonátor kifejlesztéséről. A rezonátort rövid négszögkeresztmetszetű tápvonallal közvetlenül a magnetronhoz illesztette. BN-kerámia kisülési csövet alkalmazott 6,3 mm külső és 2 mm belső átmérővel. A porlasztással előállított nedves aeroszolok bevezetése a plazma stabilitását nem zavarta meg, még akkor sem, ha nagyobb vízcseppeket is tartalmazott. 100-200 W teljesítménnyel Ar, He, N₂, O₂ és levegő egyaránt alkalmazható plazmafenntartó gázként. A berendezéssel deszolvatálás nélküli közvetlen porlasztással vizelet referencia mintákat elemzett, a nagy sótartalom miatt azonban csak standard addícióval kapott elfogadható eredményeket [324]. A készülék továbbfejlesztett változatában függőlegesen szerelt plazma torchot alkalmaztak 150 W teljesítménnyel $0,2\text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ argon árammal. Deszolvatálás nélküli ultrahangos porlasztás esetén a kimutatási határok hasonlóak a Kollotzek által közöltekhez [279, 281].

A mikrohullámú plazma rezonátorok és torch konstrukciók fejlesztése alkalmas teremtett a nagyhatékonyságú porlasztási módszerek alkalmazására. A hagyományos pneumatikus porlasztókat és az ultrahangos porlasztást kezdettől fogva alkalmazták. Jól követhető az a törekvés is, hogy az oldatporlasztásos MIP-AES módszerek fejlesztésének fontos célja a MIP-AES folyadékkromatográfiás detektorkénti alkalmazása. Ehhez a porlasztás hatásfokának javítása és az aeroszol deszolvatálása mellett fontos feladat a minimális holtterfogat és a rövid aeroszol transzport út megoldása is. A MIP-AES céljaira alkalmas új típusú pneumatikus és ultrahangos porlasztókról és fejlesztésükről Jankowsky et al. 1997-ben számoltak be [242, 243, 245, 246]. A hagyományos pneumatikus porlasztók helyett az üvegszűrőbetétes és a mikrokapillaris-blokk porlasztók fejlesztését tartották célszerűnek a kis teljesítményű TM (010) és TE (101) torch konstrukciókhoz,

mivel ezek kis oldatfelvétellel ($10\text{--}500\ \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) és kis argon gázárammal ($50\text{--}500\ \text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) képesek nagy hatásfokkal jól transzportálható aeroszol áramot előállítani. A vertikális plazma torch [247] esetében az ultrahangos porlasztást ajánlották. Az aeroszol képzési hatásfok mindhárom porlasztótípusnál elérheti a 100%-ot, az aeroszol szállítási hatásfok 30-80% között változik. Az üvegszűrőbetétes kapillárisnál hátrányos a hosszú 2-6 perces kimosási idő, amely a mikropilláris porlasztónál 20-70 s, míg az ultrahangos porlasztásnál 15-60 s. Optimált körülmények között a három porlasztási módszerrel kapott kimutatási határok között nem voltak szignifikáns különbségek.

Érdekes, hogy az ICP-MS célokra kifejlesztett kis oldatfelvételi, direkt porlasztási módszerek MIP-AES alkalmazásáról nem találhatók adatok, jóllehet ezek közvetlenül illeszthetők a mikrofuratos HPLC elválasztásokhoz és a MIP terhelhetőségéhez jól illeszthető mikro-injektációs módszerekhez is jól alkalmazhatók [380]. Ugyancsak elkerülte az oldatos MIP-AES módszerek fejlesztőinek figyelmét a Berndt által kifejlesztett nagynyomású hidraulikus porlasztási (NHP) technika, amely pedig közvetlenül kapcsolható HPLC oszlopok kimenetére és rendkívül nagy porlasztási hatásfokkal működik. Külön előnye a többi porlasztási technikához képest, hogy még a szélsőségesen nagy sótartalmú oldatok porlasztásakor sem keletkezik benne sókiválás [55, 385, 386]. Lángatomizációs atomabszorpciós spektrometriához [239, 310, 425], ICP-AES-hez [310] és ICP-MS-hez [241] már sikeresen alkalmazták. Ez utóbbi esetben megoldották az aeroszol effektív deszolvatálását a transzportvonal külső fűtése utáni kétfokozatú hűtés alkalmazásával [240].

Összefoglalva az oldatporlasztásos mintabevitel eddigi MIP-AES alkalmazásának tapasztalatait elmondhatjuk, hogy megfelelő torch konstrukciókkal és hatékony energiaátvitellel, továbbá célszerűen kialakított porlasztókkal az oldatporlasztásos MIP-AES megoldható aeroszol deszolvatálással vagy anélkül is. E módszerek azonban erős mátrixhatással terheltek, a könnyen ionizálható elemek jelenléte jelentősen befolyásolja a plazma fizikai állapotát, s külön gondot okoz a szerves oldószerek alkalmazása. Az analitikai teljesítőképesség így általában elmarad az ICP-AES-étől, bár néhány speciális esetben (nemfémek ill. alkálifémek meghatározása) meghaladja azt. A MIP-AES HPLC-elemspecifikus detektorkénti alkalmazására egyre inkább adottak a feltételek, bár az interfész kialakításához még mindig számos anyagáram illesztési problémát meg kell oldani [74].

3. CÉLKITŰZÉSEK

Az agrokémiai-környezetvédelmi kutatásokat szolgáló elemanalitikai és speciációs analitikai feladataim megoldása során több évtizeden keresztül találkoztam a fém és nemfém elemek meghatározására egyaránt alkalmas módszerek kidolgozása iránti igényrel. A főleg fém elemek meghatározására alkalmas, ma már rutinszerűen elterjedt induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria ezen igényeknek nem felelt meg teljesen, ezért választottam a nyolcvanas évek második felében megkezdett módszerfejlesztési kutatásaim elsődleges céljaként az e szempontból előnyös gerjesztési lehetőségeket kínáló mikrohullámmal indukált plazma sugárforrás hatékony elemanalitikai eszközzé fejlesztését, amelyet e területen mindeddig csak korlátozottan hasznosítottak a mintabevitel nehézségei miatt. A kisteljesítményű MIP-AES széleskörű alkalmazását megalapozó kutatásaimat 1987-ben Németországban, Dortmundban az Institut für Spektrochemie vendégkutatójaként kezdtem, s 1990-1998 között OTKA támogatással folytattam hazánkban. E kutatásaim legfontosabb célja olyan analitikai módszerek kidolgozása volt, amelyekkel kihasználhatóvá válik a MIP-AES fém és nemfém elemekre egyaránt kiterjedő gerjesztési és detektálási lehetősége, s amelyek jól illeszthetők elválasztási technikákhoz elemspecifikus detektorként. E célok teljesítése érdekében részletesen foglalkoztam a kisteljesítményű MIP hatékony mintabevitelre alkalmas formáinak megvalósítására alkalmas eszközök (generátorok, torchok) kifejlesztésével és plazmadiagnosztikai jellemzésével, különböző típusú minták (gáz, folyadék, szilárd) betáplálására alkalmas módszerek kidolgozásával és az analitikai követelmények által megszabott színeképdetektáló és adatfeldolgozó rendszerek kiépítésével. Ezt követően értékelttem a különböző mintabetáplálási módszerekre alapozott MIP-AES elemanalitikai módszerek teljesítőképességét különböző agrokémiai-környezetvédelmi célú elem- és speciációs analitikai feladatokban. E módszerek gyakorlati alkalmazásának elősegítésére mintaelőkészítési módszerek (mikrohullámú feltárás, szekvens extrakció) kidolgozását is célul tűztam ki.

Célkitűzéseim teljesítéséhez a következő feladatokat oldottam meg:

1. A MIP-AES hatékony elem- és speciációs analitikai eszközzé fejlesztése

- 1.1. *A Beenakker típusú TM(010) rezonátorral előállítható, kisteljesítményű (<200 W) MIP olyan geometriai formáinak megvalósítása, amely kedvező térbeli feltételeket biztosít a mintabevitelhez.* Olyan torch konstrukciók fejlesztését tűztam ki célul, amellyel toroidális argon-MIP és diffúz hengerszerű hélium-MIP egyaránt előállítható, és különböző mintabeviteli módszerekkel kapcsolható. A MIP-kutatások hazai megvalósításához emellett szükség volt megfelelő teljesítményű mikrohullámú generátor megépítésére is. Végablakos megfigyelést alkalmazva feltérképeztem a fenti plazmaformák radiális hőmérséklet-eloszlásait (T_{rot} , T_{exc}), a különböző elemek és a háttér emisszió radiális intenzitáseloszlását, továbbá a spektrális zavaró hatások mértékét, a kedvező jel/zaj viszonyt biztosító detektálási helyek megkeresése céljából.
- 1.2. *A kisteljesítményű MIP anyagáram terhelhetőségéhez illeszthető és hatékony mintabeviteli módszerek kidolgozása.* Gázfejlesztéses, oldatporlasztásos és termikus párologtatási módszerek kidolgozásával egyrészt a MIP-AES közvetlen elemanalitikai alkalmazását tűztam ki célul, másrészt a folyadékkromatográfiás elemspecifikus detektálás megoldására törekedtem.
- 1.3. *A mintabevitel módjának és az analitikai feladatok által megszabott követelményeknek megfelelő színeképdetektáló és adatfeldolgozó rendszerek kiépítése.* A MIP-AES változatos eszközrendszere megkövetelte olyan flexibilis detektáló rendszer kiépítését, amely a látható és ultraibolya tartományban lehetőséget nyújt nagy pontosságú mono- és polikromatikus színeképvonal detektálására, háttér- és vakérték korrekcióra, 5-10 nm szélességű hullámhosszablak egyidejű áttekintésére, időben állandó és tranziens

jelfeldolgozásra. E célok megvalósítása a rendelkezésemre álló meglévő berendezések kisebb-nagyobb átépítését, fotoelektromos adapterek (fotoelektron-sokszorozó, SIT, CCD) beépítését, adatgyűjtő és adatfeldolgozó szoftverek alkalmazását és kifejlesztését igényelte.

2. MIP-AES elemanalitikai módszerek kidolgozása fémes és nemfémes elemek meghatározására gáz, folyadék és szilárd mintákhoz. Speciációs elemzési módszerek kidolgozása HPLC-MIP-AES csatolással.

Fémes és

nemfémes elemek biológiai mintákból történő meghatározására szilárdpróbas termikus párologtatásos és oldatos elektrotermikus (grafitkemencés) elpárologtatási módszerek kidolgozását tűztem ki célul toroidális argon-MIP és hengeres hélium-MIP alkalmazásaival. Célul tűztem ki az analitikai teljesítőképesség értékelését növényi és állati eredetű minták elemzése szempontjából, a könnyen ionizálható elemek által okozott mátrixhatások felmérését és összehasonlítását a más MIP-konfigurációk és az ICP-AES esetében tapasztalhatókkal, továbbá más mintabeviteli módszerekkel elértekkel.

A nagynyomású

hidraulikus oldatporlasztásra (NHP) alapozva olyan, oldat elemzésre alkalmas módszer kidolgozását tűztem ki célul, amellyel megközelíthető az elektrotermikus párologtatással elérhető mintabeviteli hatékonyság, s ugyanakkor alkalmas HPLC elválasztásokhoz kapcsolva elemspecifikus detektálásra. Ez utóbbi módszert Cr(III)/Cr(VI) speciációs analízisére alkalmaztam, s a teljesítőképességet víz- és üledékanalízis szempontjából értékeltem.

Gázfejlesztéses

módszer kidolgozását tűztem ki célul biológiai minták összes nitrogéntartalmának és $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ izotóp összetételének meghatározására. A módszert az agroökológiai nitrogénciklusok stabil ^{15}N -izotópos nyomjelzéses vizsgálataiban alkalmaztam, amelynek fontosabb eredményeit e fejezethez kapcsolva ismertetem.

3. Mintaelőkészítési módszerek fejlesztése biológiai minták környezetanalitikai és speciációs elemzésére.

Biológiai minták

feltárására, illetve hidrolízisére mikrohullámú energiaközlésen alapuló egyszerű módszer kifejlesztését tűztem ki célul, zárt roncsolóedény gőzterében folyamatos belső hűtéssel elérhető reflux megvalósításával. A kidolgozott módszert növényi, állati és egyéb összehasonlító mintákkal validáltam, s a gyakorlati alkalmazáshoz receptkönyvet dolgoztam ki.

Talaj- és

üledékminták nehézfém-tartalmának környezeti mobilitás szerinti frakcionálásához szuperkritikus CO_2 és szubkritikus H_2O oldószeres extrakcióra alapozott módszer kidolgozását tűztem ki célul, mely lehetőséget nyújt az üledékekben a vízdoldható és a szerves anyagokhoz kötött fém-specieszek eredeti formájukban való kinyerésére is. A módszert összehasonlító talaj- és üledékminták elemzésével validáltam, s szennyezett üledékek ökotoxikológiai hatásának értékelésében alkalmaztam.

4. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK ÉS ESZKÖZÖK KIDOLGOZÁSA MIP-OES CÉLOKRA

A MIP-AES elemanalitikai alkalmazásának megvalósításához számos műszer- és eszközfejlesztési feladatot kellett megoldanom. E fejezetben ezért nemcsak módszerek és eszközök felsorolása szerepel, hanem ehhez kapcsolva összefoglaltam ezen fejlesztések eredményeit.

4.1. A MIKROHULLÁMMAL INDUKÁLT PLAZMA LÉTREHOZÁSÁRA HASZNÁLT ÉS KIFEJLESZTETT ESZKÖZÖK (GENERÁTOROK, REZONÁTOROK, TORCHOK)

Kísérleteimhez három 2,45 GHz frekvencián működő mikrohullámú generátort használtam (9. táblázat), ebből kettő gyári készülék, egy pedig saját fejlesztésű házilagos kivitelezésű berendezés. Mindhárom berendezésben négyszögtápvonalhoz illesztett magnetron állítja elő a 20-300 W között szabályozható mikrohullámú teljesítményt koaxiális kábelre kicsatolva. A négyszögtápvonalba beépített iránycsatoló és detektorok lehetővé teszik a koaxiális kábelben keresztül az üregrezonátorba belépő és az onnan a magnetron irányába visszafelé haladó teljesítmény mérését. A koaxiális kábelt a van Dalen féle [490] antenna típusú csatolóval kapcsoltam a TM (010) rezonátor üreghez az 1. ábrán látható módon (lásd: 2.3.1. fejezet).

9. táblázat

A MIP előállításához használt mikrohullámú generátorok

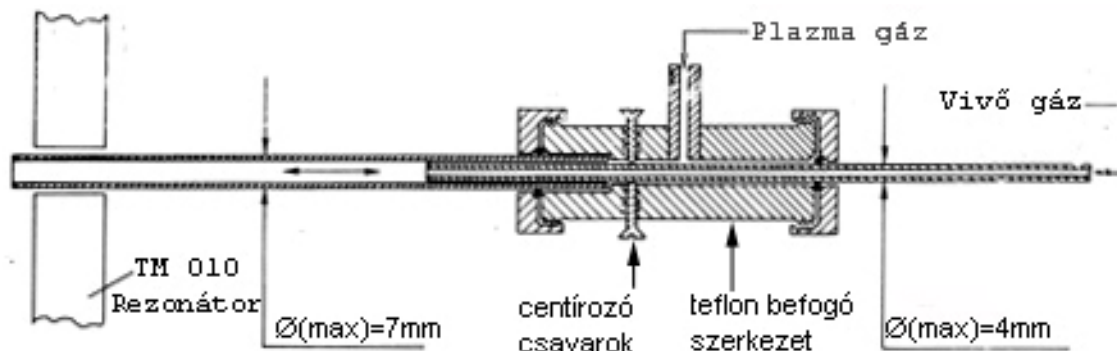
Típus	Frekvencia	Kicsatolható teljesítmény	Kicsatoló kábel
Microtron 200-MK 2 (EMS)	2450 MHz	20-200 Watt	50 Ω , van Dalen-féle [490] antenna típusú rezonátor csatolóval ellátva
GMW 24- DR 302 (Feuerbacher)	2450 \pm 20 MHz	20-300 Watt	50 Ω , KMW 243 N típusú rezonátor csatoló elemmel
Saját építés (Ruff et al.[418, 419])	2450 \pm 25 MHz	10-200 Watt	0.5 dB csillapítású, van Dalen-féle [490] antenna típusú rezonátor csatolóval

A használt 2450 MHz frekvenciára és rezgési módusra számított elméleti hengerátmérő 93,74 mm [46], ennél azonban a gyakorlatban kisebb, (86,5-93 mm) hengerátmérőjű üregeket építenek, mivel az üregbe bevezetett kisülési cső és kerámia hangolórúd, illetve a plazma begyűjtása miatt a rezonanciafrekvencia megváltozik.

Kísérleti munkám során sárgarézből készült 88 mm belső átmérőjű TM (010) módusú hengeres üreg-rezonátorokat használtam 8 illetve 15 mm belső hengermagassággal. A rezonátor külső köpenyére forrasztott rézcsövek lehetővé tették a fémköpeny vízűtését. A kisülési cső beillesztésére a henger közepén csavarmenettel ellátott 6-8 mm átmérőjű furatok szolgáltak. A kisülési csövet a rezonátor-henger palástján lévő csatlakozókon keresztül bevezetett sűrített levegővel közvetlenül lehetett hűteni.

Különböző méretű, kvarc és alumínium-oxid kerámia kisülési csöveket használtam, amelyeket vagy fémfoglalatban a rezonátorüreg tengelyében lévő csavarmenetes furatban rögzítettem, vagy szabadon vezettem be a középső furaton. Ez utóbbi megoldás célszerűbb a különböző plazma-konfigurációk megvalósításához. Ez esetben a rezonátortól független befogószerkezet tartja a kisülési csövet (vagy torchot), s gondoskodni kell annak pontos centírozásáról a rezonátor hengerben. A kisülési csövet (torchot) ezért olyan tartószerkezetre helyeztem, amely függőlegesen és vízszintesen $\pm 0,1$ mm pontossággal mozgatható. Egyetlen kisülési csőből álló és koncentrikus kettős torchokat egyaránt használtam. A különböző plazma-konfigurációk kialakításához olyan szétszedhető kettős torchot konstruáltam (5. ábra), amely lehetővé teszi különböző méretű és anyagú kisülési csövek használatát, s különböző mintabetáplálási módok alkalmazását [204]. A teflon tartószerkezetbe két egymástól függetlenül befogott cső közül a külsőbe vezethető a plazmafenntartó gáz, a belsőbe a mintát szállító gázám.

A külső cső maximális átmérője 7 mm. A belső cső előre-hátra mozgatható, a külső cső végétől 10 cm távolságig (annak tartószerkezetén belüli végződéséig) hátrahúzható. Ha csak egyetlen gázárammal működtetjük a rendszert, a belső csövet hátrahúzza s a külső cső gázbevezetését elzárva gyakorlatilag egycsöves lineáris gázbevezetést valósíthatunk meg. Néhány esetben alkalmaztam a Feuerbacher által kifejlesztett kerámia kettős torchot is, amelyben mind a belső cső, mind a külső cső helyzete rögzített, s két cső között elhelyezett Ni-Cr spirál biztosítja a külső csőben a tangenciális irányú gázbevezetést [161]. Ez a torch csavarmentes betétrel rögzíthető az ugyancsak Feuerbacher gyártmányú mikrohullámú generátorral együtt szállított TM (010) rezonátor hátsó falához.



5. ábra Szétszedhető kettős torch különböző kisülési csövek és mintabeviteli módok alkalmazásához

4.2. TOROIDÁLIS ARGON-MIP ÉS DIFFÚZ HENGERES HÉLIUM-MIP KONFIGURÁCIÓK LÉTREHOZÁSA KÜLÖNBÖZŐ KISÜLÉSI CSÖVEKBEN

A MIP-kisülés térbeli formája jelentős mértékben függ az alkalmazott kisülési cső méreteitől és anyagától, a mintabevitel módjától (gáz, száraz aeroszol, nedves aeroszol), az alkalmazott gázáramlási paraméterektől és a mikrohullámú teljesítménytől.

Toroidális argon-MIP előállítása:

Kis argon gázsebesség ($0,5-1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) és közepes mikrohullámú teljesítmény (50-100 W) esetén kvarc kisülési csőben ($\varnothing_{\text{belső}} < 4 \text{ mm}$) az argon MIP a kisülési cső közepén keskeny fonal alakjában jön létre. Nagyobb teljesítmény esetén a plazmafonal megnyúlik, s mindkét irányban "kijön" a rezonátorból, illetve többfonalas formát vesz fel. A plazma paraméterek kis változásai (pl. gázáram növelés, minta-aeroszol bevezetése, stb.) megzavarják a kisülés stabilitását, s ellenőrizhetetlen változásokat okoznak a kisülés formájában. A nagyobb gázáramlás, különösen ha azt minta-aeroszollal is terheljük, megkerüli a nagy viszkozitású plazmafonalat, s kiszorítja azt a cső falához. Így az analit csak kis mértékben jut be a plazmába és ezért a gerjesztési határfok is kicsiny. A kisülési cső belső átmérőjének csökkentése fokozza az instabilitást különösen nedves aeroszol minták bevezetésekor, s így ezt a Beenakker [46] által alkalmazott megoldást csak gáz vagy termikus párologtatással előállított száraz aeroszol betáplálására célszerű alkalmazni. Nagyobb gázáramlás esetében jobb stabilizáció érhető el többfonalas plazma kialakításával, amely a rezonátor középső furatába illesztett, a kisülési csővel párhuzamos fém fűlekkel egyszerűen megvalósítható. Porlasztással előállított nedves aeroszolok bevezetése azonban ez esetben is nagy instabilitást okoz. Kollotzek et al. szerint ilyen esetben stabil, a rezonátorüregben belül maradó toroidális plazma alakul ki, ha a kisülési csövet pontosan a rezonátorhenger tengelyébe állítjuk [280]. Ez a plazmaforma igen kedvező a mintabevitel szempontjából, mivel így a magas hőmérsékletű plazmaköpeny körülvéshi a betáplált aeroszolt. Tapasztalataim szerint a toroidális argon plazma előállításához nem szükséges a nagy aeroszol terhelést jelentő oldatporlasztás. A toroidális plazma akkor is létrejön, ha a plazmafenntartó argon gázt nedvesítjük egy gázmosó palackon történő átbuborékolatással. Ezzel a megoldással és kettős torchok alkalmazásával így lehetőség nyílik a toroidális plazma konfigurációnak a mintabeviteltől független fenntartására, azaz különböző mintabeviteli módszerek illesztésére a toroidális argon plazmához. A 10. táblázatban

összefoglaltam a különböző kisülési csövek és torchok, különböző mintabeviteli módszerekkel történő illesztése esetén a toroidális argon-MIP fenntartásához szükséges gázáramokat és mikrohullámú teljesítményeket. Látható, hogy ez a plazma konfiguráció csak szűk teljesítmény és anyagáram határok között tartható fenn. A toroidális plazma kialakulásakor a visszavert teljesítmény minimális, tehát ez a plazma konfiguráció a leghatásosabb az energiaátadás szempontjából. A kisülési cső méretének növelése ugyan lehetővé teszi a bevihető teljes gázáram növelését, azonban eközben a vivőgáz / fenntartó gázáram aránya csökken, s így a mintabevitel hatásfoka is romlik. A toroidális argon plazma fenntartása és a mintabevitel hatásfoka szempontjából a 4 mm belső átmérőjű kvarc kisülési cső bizonyult optimális megoldásnak. Igen fontos a kvarc cső anyagának tisztasága. Csak a Suprasil minőségű kvarc csővel lehet megbízható eredményeket elérni.

10. táblázat

A toroidális argon-MIP, illetve a diffúz hengerszerű hélium-MIP fenntartásához szükséges gázáramok és mikrohullámú teljesítmények, különböző kisülési csövek (torchok) és mintabetáplálási módszerek esetén. A kísérletekhez minden esetben 3.5 tisztaságú argon ($Ar \geq 99,95\%$) és 4.6 tisztaságú hélium ($He \geq 99,996\%$) gázt használtam.

MIP típusa	Kisülési cső (torch)					Mintabeviteli módszer	Gázáramok (plazmagáz) + (vivőgáz) = (teljes) [dm ³ min ⁻¹]	Bemenő teljesítmény [W]
	típusa	anyaga	$\varnothing_{\text{külső}}$ [mm]	$\varnothing_{\text{belső}}$ [mm]	A [mm ²]			
Toroidális argon-MIP	Kettős torch	kvarc	7	5	19,6	grafitkemencés elpárolgatás	(1,8) + (0,9) = (2,7)	100-110
	Kettős torch	kvarc	6	4	12,6	grafitkemencés elpárolgatás	(0,9) + (0,5-0,7) = (1,4-1,6)	70-90
	Kettős torch	kvarc	6	4	12,6	thermospray (111°C)	(0,5-1) + (0,5-0,8) = (1-1,8)	100-110
	Kettős torch	kvarc	7	5	19,6	mikrohamvasztás	(0,9)+(0,2 (8% O ₂))= (1,1)	130
	Kettős torch	kvarc	6	4	12,6	pneumatikus porlasztás	(0) + (1-1,2) = (1-1,2)	100-120
	Kettős torch	kerámia	3,8	2,8	6,2	pneumatikus porlasztás	(0) + (1-1,2) = (1-1,2)	110-130
	Egycsöves	kvarc	5	3	7,1	nagynyomású hidraulikus porlasztás	(0,3-0,8)	60-85
Diffúz hengerszerű hélium-MIP	Kettős torch	kvarc	6	4	12,6	grafitkemencés elpárolgatás	(0) + (0,1-0,6) = (0,1-0,6)	110-180
	Kettős torch	kvarc	7	5	19,6	mikrohamvasztás	(0,2)+(0,1 Ar(8% O ₂))=(0,3)	150-160
	Kettős torch	kvarc	6	4	12,6	pneumatikus porlasztás*	(0) + (0,1-0,2) = (0,1-0,2)	110-180
	Egycsöves	kvarc	5	3	7,1	nagynyomású hidraulikus porlasztás	(0,07-0,15)	65-90
	Kettős torch	kerámia	4	2,5	4,9	nagynyomású hidraulikus porlasztás	(0,5) + (0,1) = (0,6)	60-70
	Egycsöves	kvarc	5	3	7,1	N ₂ -gázfejlesztéssel	(0,25-0,40)	50-100

* A vivőgázáram megosztásával. A teljes aeroszol vivőgáz-áram 2 dm³ min⁻¹.

Diffúz hengerszerű MIP előállítása:

Kis hélium gáz sebesség (0,03-0,2 dm³ min⁻¹) és közepes mikrohullámú teljesítmény esetén kvarc kisülési csőben ($\varnothing_{\text{belső}} = 1,5-4$ mm) diffúz kisülési fonal jön létre a cső tengelye körül [501]. A teljesítményt 150-200 W-ra növelve a diffúz kisülés kitölti a cső teljes keresztmetszetét. A gázsebesség növelésekor a diffúz kisülés fokozatosan fonalassá válik, s az argonhoz hasonlóan a falhoz tolódik. Nedves aeroszol vagy vízgőz bevezetése nem okoz olyan instabilitást, mint az argon-MIP-ben. Következésképpen a minta optimális plazmába jutása a kisülési cső teljes keresztmetszetét kitöltő diffúz kisülés esetében valósítható meg (hélium gázáram < 0,2 dm³ min⁻¹; $P_{\text{be}} = 150-200$ W). E plazma konfiguráció kapcsolása különböző mintabeviteli módszerekkel más problémákkal jár, mint a toroidális argon plazma esetében. A kis gázsebesség termikus párolgatásnál korlátozhatja az aeroszol szállítás hatásfokát, pneumatikus porlasztók működtetéséhez pedig nem elegendő. E problémák megoldásáról a 4.4 fejezetben számolok be. A

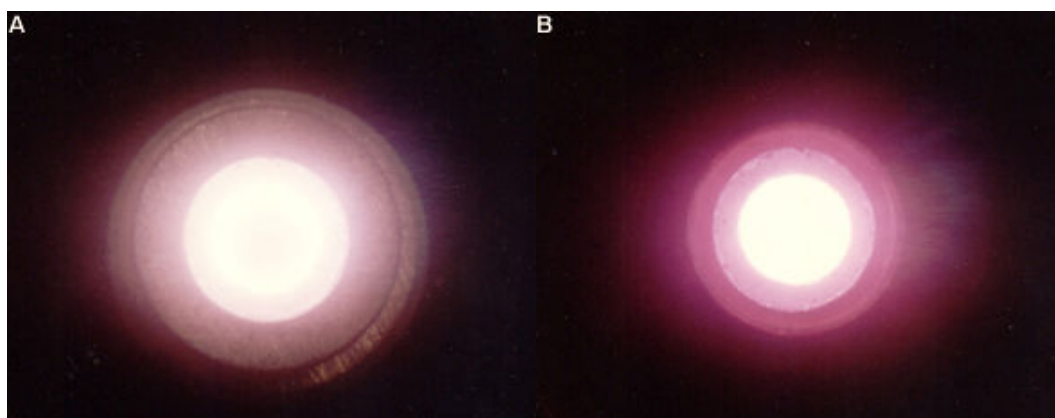
10. táblázatban feltüntettem a diffúz hengerszerű hélium-MIP megvalósításának lehetőségeit különböző mintabeviteli módok alkalmazásakor. Általános tapasztalatom, hogy a kisülés szimmetriája két gázáram bevezetésekor nehezebben tartható fenn, mint eggyel. Ezért e plazmaforma esetében egy gázáramú megoldásokra törekedtem, s külön plazmafenntartó gázáramot csak a mintaváltás és előkezelés idején alkalmaztam.

Kevertgázos (Ar+He) plazmák előállítása:

A kettős torch konstrukciókkal kevertgázos plazmák is megvalósíthatók. Nedvesített argon gázzal ($1,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) fentartott argon-MIP $0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium vivőgáz bevezetését a toroidális forma fennmaradása mellett elviselte, ha a bemenő teljesítményt 150-180 watt-ra növeltem. A fordított megoldás szintén lehetséges: $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium gázárammal fentartott diffúz hengeres plazma mintegy $0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon vivőgáz áram bevezetését viselte el a plazmaforma lényeges változása nélkül. Ez utóbbi megoldást mikrohamvasztásos mintabevitelhez alkalmaztam, s a bevezetett argon 8 térfogat% oxigént is tartalmazott.

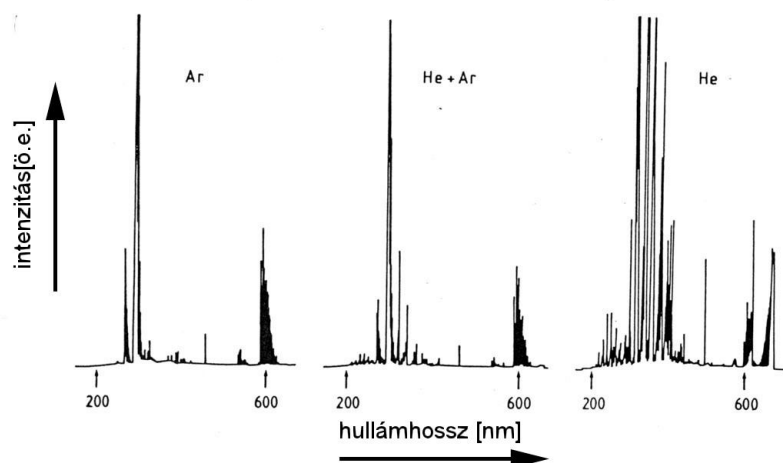
4.3. A TOROIDÁLIS ARGON-MIP ÉS A DIFFÚZ HENGERES HÉLIUM-MIP RADIÁLIS HŐMÉRSÉKLET ÉS SUGÁRZÁSI PROFILJA

A toroidális argon-MIP, illetve a diffúz hengeres MIP egyetlen gázárammal is fenntarthatók, de bizonyos határig elviselik más gázok (He+Ar, Ar+O₂, N₂) vagy aeroszolok bevezetését is a kisülés geometriájának megváltoztatása nélkül. Kísérleteim során minden esetben “végablakos” megfigyelést alkalmaztam, s a kisülési cső nyitott végét a fénybontó rendszer belépő részére képeztem le (lásd 4.5. fejezet). A kétféle plazma fényképe a 6.a. és 6.b. ábrán látható. Megfigyelhető, hogy mindkét plazmaforma radiális szimmetriát mutat, s a plazma átmérője mentén jelentősen változik a sugárzás intenzitása. Argon-MIP-ben a középpontban minimum, a hélium-MIP-ben maximum látható. A plazma teljes átmérőjének megfelelő résmagassággal áttekintő háttér színeképeket vettem fel a 200-600 nm tartományban a toroidális argon- és a hengerszerű hélium-MIP-ről, valamint a hélium-argon kevertgázos MIP-ről (7. ábra). E méréseket fotoelektron-sokszorozóval és SIT-OMA detektorral ellátott Czerny-Turner monokromátorral végeztem (lásd: 4.5. fejezet). A plazmakorong középpontját minden esetben az optikai tengely és a belépő rés metszéspontjára képeztem le, így a résmagasság szabályozásával a plazmának teljes átmérő menti sugárzása, vagy annak kisebb szakaszai is detektálhatók. Az áttekintő háttérszíneképek a teljes átmérő menti sugárzásnak felelnek meg, s a három bemutatott esetben nagymértékben különböznek. Különböző molekulasávok különböző intenzitással jelennek meg e színeképekben, amint az a MIP irodalomból is jól ismert, s a folytonos háttérsugárzás szintje is különböző [224, 225, 443].



6. ábra A toroidális argon-MIP és diffúz hengeres hélium-MIP végablakos képe

- A. A toroidális argon-MIP végablakos képe. Kvarc kisülési csőben ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$), $1,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon árammal és pneumatikus porlasztással, 110 W bemenő teljesítménnyel fenntartva.
- B. A diffúz hengeres hélium-MIP végablakos képe. Kvarc kisülési csőben ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$), $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium árammal, mintabetáplálás nélkül, 130 W bemenő teljesítménnyel fenntartva.



7. ábra A toroidális argon-MIP, a hengeres hélium-MIP és kevertgázos (He+Ar) MIP áttekintő háttérszínképe a 200-600 nm tartományban kvarc kisülési csőben ($\varnothing_{\text{külső}} = 7 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 5 \text{ mm}$).

Ar-MIP: $1,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon áram, $P_{\text{be}} = 100 \text{ W}$.

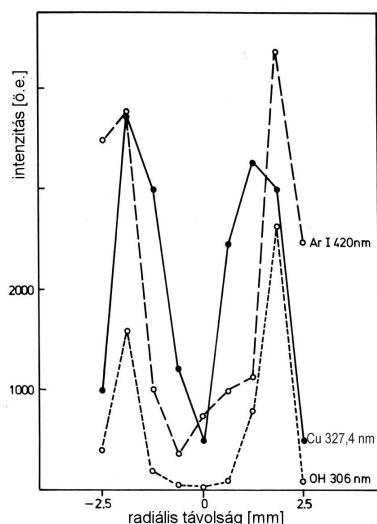
(He+Ar)- MIP: $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium áram + $0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon áram, $P_{\text{be}} = 160 \text{ W}$.

He-MIP: $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium áram, $P_{\text{be}} = 160 \text{ W}$.

A toroidális argon-MIP-ben széles tartományokban alacsony a folytonos háttérsugárzás szintje és molekulaszávok sem jelennek meg észrevehető intenzitással. A (0,0) hidroxil sáv - amelynek 306,4 nm-nél jelenik meg - sávfejevonala a legintenzívebb. A tiszta hélium-MIP háttérszínképe jóval bonyolultabb. A (0,0) hidroxil-sáv mellett egyéb sávok is intenzíven megjelennek. Ilyenek például a következők: (0,0) N_2^+ sáv sávfej hullámhossz: (391,4 nm); a γ NO-sávok (200-270 nm); az (1,0) OH-sáv (280 nm); a (0,0) és (0,1) NH-sávok (340 nm). Figyelemre méltó, hogy az OH-sávok a hélium-MIP-ben annak ellenére is jóval intenzívebbek, mint az argon-MIP-ben, hogy a felvételek nedvesített argon, illetve száraz hélium gázzal készültek. A **hélium-argon kevert MIP-ben** a fenti sávok kisebb intenzitással szintén megjelennek. A folytonos háttérsugárzás szintje a következő sorrendben növekszik: (Ar) < (Ar+He) < (He).

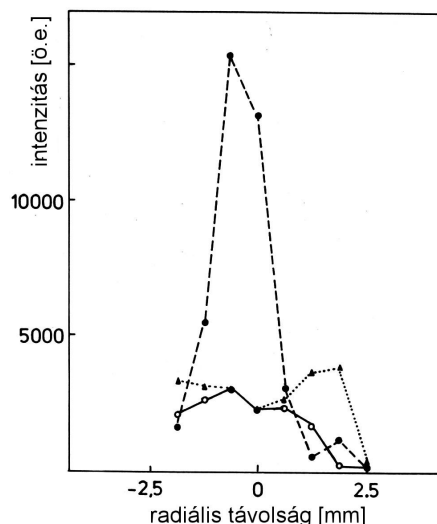
A kétféle MIP-ben a különböző specieszektől (atom, molekula) eredő emisszió és a folytonos háttérsugárzás intenzitásának radiális profilját a kétdimenziós felbontású SIT-OMA detektorral vizsgáltam, amellyel egyidejűleg 8,5 nm szélességű hullámhossz ablak tekinthető át. A SIT-vidikon detektoron 0,5 mm szakasznak megfelelő korlátozott résmagassággal a színekpavonokat a rés hossz tengelye mentén végig pásztáztam. A 8. és 9. ábrán látható radiális intenzitás eloszlások tükrözik a plazmák vizuális képét. Mindkét MIP-formánál megfigyelhető, hogy a plazmagáz (Ar, He) atomvonalainak és az OH-sávrendszer vonalainak az emissziója egymással párhuzamosan, hasonló módon változik. A nitrogénsávok emissziója nitrogéngáz hozzáadása nélkül csak a hélium-MIP-ben figyelhető meg, s a kisülés közepén jóval élesebb maximumot mutat, mint a hélium, illetve az OH-sáv emissziója. Abdallah et al. korábban fonális argon-MIP-ben hasonló eltérést tapasztaltak az OH és N_2^+ sávok emissziójának eloszlásában [1, 353]. A toroidális argon-MIP-be pneumatikus porlasztással folyamatosan betáplált réz emissziója (Cu I 327,4 nm) szélesebb gyűrűben észlelhető, mint az argon és az OH-sáv, s csak a kisülési cső középpontjánál mutat éles minimumot. Az Fe I 382,6 nm atomvonal, a hozzá tartozó folytonos háttér radiális intenzitásprofilját és a jel/háttér intenzitásarányt meghatároztam argon, hélium és hélium-argon MIP-ben is ugyancsak pneumatikus oldatporlasztásos mintabevitelrel (10. ábra). Ezeket a méréseket a fénybontó rendszer monokromátor üzemmódjában, fotoelektron-sokszorozó érzékelővel végeztem, a belépő rés előtt elhelyezett változtatható helyzetű 0,5 mm magasságú résosztó diafragmával. Így ugyan elvesztettem az összehasonlítható intenzitások egyidejű mérésének lehetőségét, de a SIT-vidikon érzékelő nagy sötétáram szintje miatt nem használható a háttérsugárzás megbízható mérésére [78]. A folyamatos porlasztással táplált plazma azonban kellően stabil volt a teljes mérési idő alatt. Megfigyelhető, hogy a toroidális plazmákban a vas

vonall intenzitása a kisülés középpontjában minimális, míg a hélium plazmában a középpontban mutat maximumot. A középpontban mért minimum nem olyan mély, mint az a réz esetében (8. ábra) tapasztaltuk. Ez részben a kisülési cső méretkülönbségével magyarázható, részben pedig a két elem eltérő gerjesztési viszonyaival. A vonal/háttér intenzitásarány amint azt már Kollotzek et al. [279, 280, 281] a toroidális MIP-ben kimutatták elemről elemre, sőt vonalról vonalra változik a MIP működési paraméterek függvényében. A toroidális argon-MIP középpontjában a háttérsugárzás intenzitása nagyon gyenge ezért itt I_x/I_u maximális. A hélium-MIP-ben viszont mind a vonal (I_x), mind a háttér (I_u) intenzitása maximális, míg arányuk (I_x/I_u) alig változik a sugár irányában.



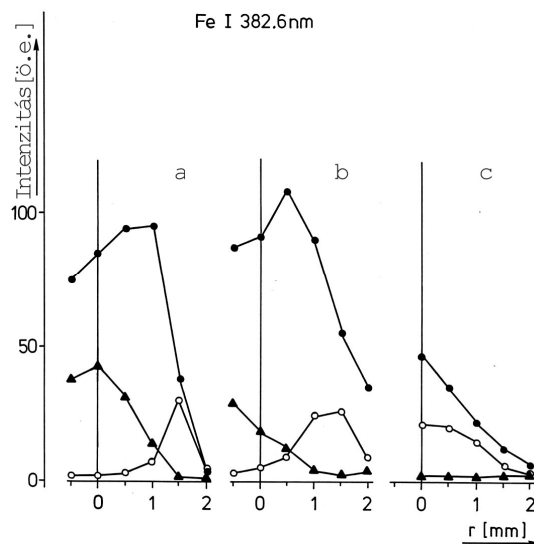
8. ábra Toroidális argon-MIP-ben mért radiális vonalintenzitás profilok

Kvarc kisülési cső ($\varnothing_{\text{külső}} = 7$ mm; $\varnothing_{\text{belső}} = 5$ mm); víz, illetve $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ Cu-koncentrációjú oldat pneumatikus porlasztása esetén; $P_{\text{be}} = 100$ W; SIT- vidikon detektálás.



9. ábra A diffúz hengerverszerű hélium-MIP-ben mért radiális vonalintenzitás profilok

Kvarc kisülési cső ($\varnothing_{\text{külső}} = 7$ mm; $\varnothing_{\text{belső}} = 5$ mm); $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium áram mintabetáplálás nélkül; $P_{\text{be}} = 175$ W; SIT- vidikon detektálás. (o) He 388,7 nm, (●) (0,0) N_2^+ sávfej 391,4 nm, (▲) (0,0) OH sávfej 306,4 nm.



10. ábra Az FeI 382,6 nm színekponton (I_x) és a hozzátartozó háttér (I_u) intenzitásának, továbbá az I_x/I_u intenzitásviszonyynak a radiális változása toroidális argon-MIP-ben (a), toroidális argon-hélium-MIP-ben (b), és diffúz hengerverszerű hélium-MIP-ben (c)

Kvarc kisülési cső ($\varnothing_{\text{külső}} = 6$ mm; $\varnothing_{\text{belső}} = 4$ mm); pneumatikus porlasztás. ($100 \mu\text{gml}^{-1}\text{Fe}$); monokromátor-fotoelektron-sokszorozó detektálás

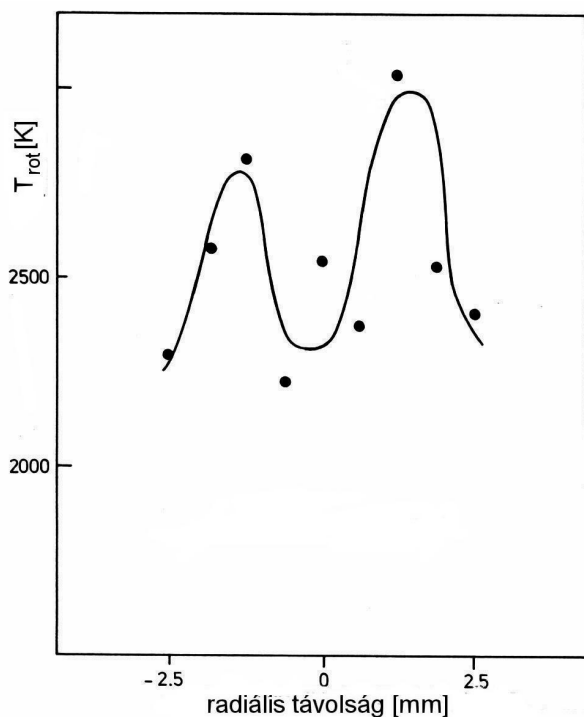
Toroidális argon-MIP: $1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon áram, $P_{\text{be}} = 115$ W.

Toroidális argon-hélium-MIP: $1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon áram + $0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium áram, $P_{\text{be}} = 150$ W.

Diffúz hengerverszerű hélium-MIP: $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium áram megosztás előtt, $P_{\text{be}} = 160$ W.

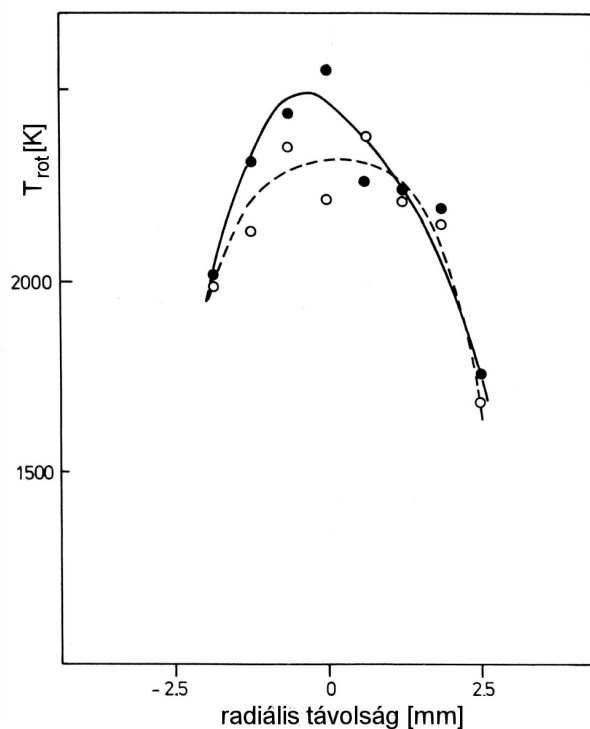
(●) I_x , (○) I_u , (▲) I_x/I_u

A radiális intenzitás profilok hasznos információt adnak a két plazmaforma jel/zaj viszonyairól, de a mintabevitel, az atomizáció és gerjesztés hatásfokának jellemzéséhez célszerű **a gázhőmérsékletek és a gerjesztési hőmérsékletek radiális változását** is vizsgálni. A kétatomos molekuláris specieszek (OH , N_2^+ , CN , stb.) forgási-rezgési sávjaiba tartozó rotációs átmenetek vonalainak intenzitás eloszlásából meghatározható rotációs hőmérsékletek, amint az az ICP-diagnosztikából ismert, jó jellemzői a gázhőmérsékleteknek [400].



11. ábra A T_{rot} hőmérséklet radiális eloszlása a toroidális argon-MIP-ben

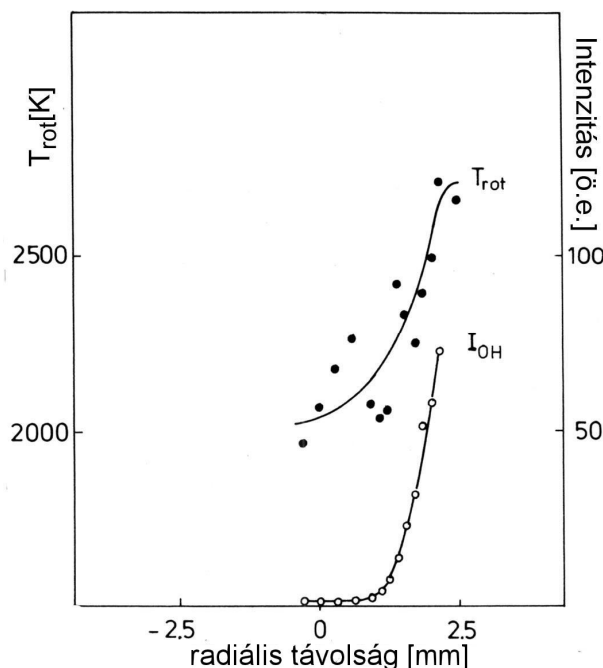
(0,0) OH-sávból a 306-314 nm tartományban a Q_1 (4, 5, 10, 14) rotációs vonalak intenzitását SIT-vidikon detektorral mértük. Plazma gáz: $1,6 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon; $P_{\text{be}} = 100 \text{ W}$; kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 7 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 5 \text{ mm}$).



12. ábra A T_{rot} hőmérséklet eloszlása hélium-MIP-ben

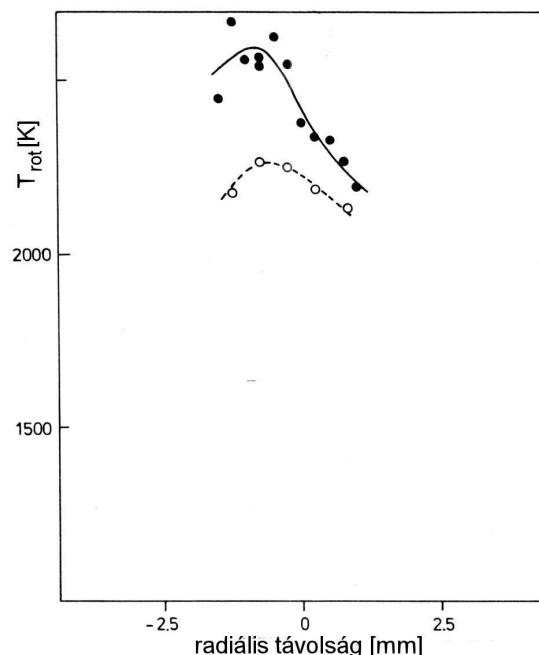
A (0,0) OH-sávból a 306-314 nm tartományban a Q_1 (4, 5, 6, 14, 15) rotációs vonalak intenzitását SIT-vidikon detektorral mértük. Plazma gáz: $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium; (●): $P_{\text{be}} = 175 \text{ W}$; (○): $P_{\text{be}} = 150 \text{ W}$; kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 7 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 5 \text{ mm}$).

A rotációs hőmérsékletek (T_{rot}) meghatározásához a (0,0) OH-sáv rotációs vonalait használtuk a 306-314 nm tartományban. A T_{rot} hőmérséklet radiális eloszlását meghatároztuk SIT-vidikon detektálással a kisülések teljes átmérője mentén (11. és 12. ábra). A mérések eredménye egyező képet mutat a kisülések optikai képével, azonban a hőmérséklet meghatározásának pontossága nem túl jó, mivel a SIT vidikon érzékelővel a relative nagy pixel méretek ($30 \mu\text{m}$) miatt csak kevés rotációs vonal zavarásmentes feloldása lehetséges. A T_{rot} hőmérsékleteket a $\log(I/(2J+1)); J(J+1)$ változókkal felvett regressziós egyenes meredekségéből ($-Bhc/kT$) számítottuk, ahol I a J rotációs kvantumszámú vonal mért intenzitása és az adott OH-sáv esetében $Bhc/k = 24,971$ [225]. A pontosabb hőmérsékletmeghatározás érdekében monokromátor üzemmódban, fotoelektron-sokszorozó detektorral végigpásztáztuk a 306-314 nm hullámhossztartományt a belépő rés előtt elhelyezett változtatható helyzetű $0,2 \text{ mm}$ magasságú résosztó diafragmát alkalmazva. A SIT-OMA detektorral kimutatott szimmetria lehetővé tette, hogy a középpontból kiindulva csak egy irányban a sugár mentén pásztázzam végig a plazmát (13. és 14. ábra). A 11. táblázat szerint a hőmérsékletmeghatározás szórása ezen mérési mód alkalmazásakor lényegesen kisebb, mint a SIT-vidikon detektálás esetében. A szekvens mérés (hullámhossz és résmagasság szerint is) nem okozott nehézségeket, mivel a minta betáplálás nélkül a vizsgált plazma formák hosszú ideig nagy stabilitással fenntarthatók. Megfigyelhető, hogy a toroidális argon-MIP-ben a hőmérséklet-gradiens nagyobb, mint a diffúz hélium-MIP-ben. Az argon-MIP közepén $T_{\text{rot}} \approx 2000 \text{ K}$ és a kisülési cső falának irányában meredeken emelkedik $2700\text{--}2800 \text{ K}$ értékig. A hélium-MIP közepén T_{rot} maximális értéke $2300\text{--}2600 \text{ K}$ és jóval lassabban csökken a fal irányában.



13. ábra A T_{rot} hőmérséklet radiális változása toroidális argon-MIP-ben pásztázó monokromátorral meghatározva

A (0,0) OH-sávból a 306-314 nm tartományban a Q_1 (1, 2, 4, 5, 6, 9, 10, 13, 14, 15, 16) rotációs vonalak intenzitását fotoelektron-sokszorozó detektorral mértük. Plazma gáz: $1,6 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon; $P_{\text{be}} = 100 \text{ W}$; Kistülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 7 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 5 \text{ mm}$).



14. ábra A T_{rot} hőmérséklet radiális változása diffúz henger alakú hélium-MIP-ben pásztázó monokromátorral meghatározva

A (0,0) OH-sávból a 306-314 nm tartományban a Q_1 (2, 4, 5, 6, 9, 10, 13, 14) rotációs vonalak intenzitását fotoelektron-sokszorozó detektorral mértük. Plazma gáz: $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon; $P_{\text{be}} = 175 \text{ W}$ (•); $P_{\text{be}} = 150 \text{ W}$ (o); Kistülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 7 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 5 \text{ mm}$).

11. táblázat

A T_{rot} hőmérséklet meghatározás átlagos standard deviációja SIT-vidikon és fotoelektron-sokszorozó (pásztázó monokromátor) szinképedetektálás esetén

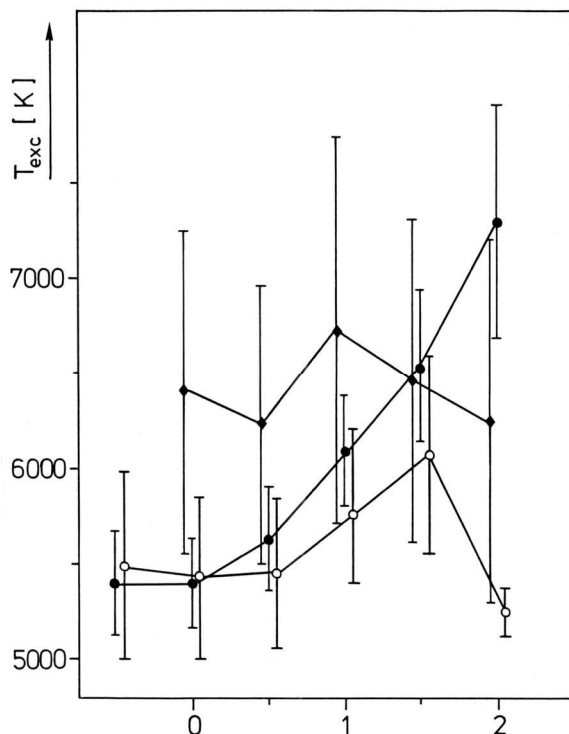
MIP típus	Detektálás	$s_{T_{\text{rot}}} [\text{K}]$
toroidális argon-MIP	SIT-OMA	± 447
	Monokromátor-fotoelektron-sokszorozó	± 159
diffúz hengeres hélium-MIP	SIT-OMA	± 222
	Monokromátor-fotoelektron-sokszorozó	± 116

A gerjesztési hőmérsékletek (T_{exc}) meghatározására pneumatikus porlasztással $100 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ vas koncentrációjú oldatot tápláltunk be folyamatosan a különböző MIP sugárforrásokba. E méréseket is monokromátor-fotoelektron-sokszorozó detektálással végeztem hullámhossz és résmagasság szerinti pásztázással. A vasat "hőmérő" elemként alkalmaztam az FeI. 381,58 nm, az FeI. 382,04 nm, az FeI. 382,44 nm és az FeI. 382,59 nm hullámhosszúságú vonalakhoz tartozó átmeneti valószínűség értékeket Kalnicky et al. munkájából vettem át [261, 403]. A T_{exc} hőmérsékleteket a Broekaert által alkalmazott

$$\log \frac{gA\nu}{I} = C + \frac{1,602 \cdot 10^{-12}}{2,303 \cdot k \cdot T_{\text{exc}}} E \quad (34)$$

regressziós egyenesek meredeksége alapján számítottam [77]. Az egyenletben C állandó, I a mért vonalintenzitást, ν a frekvenciát (s^{-1}), g a gerjesztett állapot statisztikus súlyát, A a spontán emisszió átmeneti valószínűségét, E a gerjesztett állapot energiáját (eV), k a Boltzmann-állandót ($\text{g cm}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$) jelenti.

A 15. ábrán látható a toroidális argon- és argon-hélium-MIP-ben, továbbá a diffúz hengerszerű hélium-MIP-ben mért T_{exc} értéket radiális irányú változása. Megfigyelhető, hogy a T_{exc} értékek valamennyi MIP-típus esetében nagyobbak, mint a T_{rot} értékek. A T_{exc} -értékek radiális irányú változásának megítélését a mérés nagy szórása bizonytalanná teszi. Annyi mindenesetre megállapítható, hogy a toroidális argon-MIP-ben T_{exc} a kisülési cső falának közelében maximumot mutat. Ez a maximum a toroidális (Ar+He) MIP-ben magasabb, mint tiszta argon-MIP-ben. A hélium-MIP-ben a T_{exc} -értékek magasabbak, mint az argon-MIP-ben és gyakorlatilag nem változnak a középponttól mért távolság függvényében.



15. ábra A T_{exc} gerjesztési hőmérséklet radiális változása toroidális argon-MIP-ben, toroidális argon-hélium-MIP-ben és diffúz hengeralakú hélium-MIP-ben pásztázó monokromátorral meghatározva

Kvarc kisülési cső ($\varnothing_{külső} = 6$ mm; $\varnothing_{belső} = 4$ mm); $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ Fe oldat pneumatikus porlasztásával, fotoelektron-sokszorozó detektálással.

(o) Toroidális argon-MIP: $1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon áram, $P_{be} = 115$ W.

(●) Toroidális argon-hélium-MIP: $1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon + $0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium, $P_{be} = 150$ W

(♦) Diffúz hengeralakú hélium-MIP: $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium megosztás előtt, $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ megosztás után, $P_{be} = 160$ W

Összegezve a diagnosztikai vizsgálatok tapasztalatait, megállapítható, hogy a toroidális argon-MIP és a diffúz hengeralakú hélium-MIP a kis energiájú MIP olyan térben és időben stabil formáit jelentik, amelyek különböző mintabetáplálási módszerek (gáz, nedves és száraz aeroszolok) alkalmazása esetén a működési paraméterek (gázáramok, mikrohullámú teljesítmény, kisülési cső mérete és anyaga) viszonylag szűk tartományában tartható fenn. A gyakorlati analitikai alkalmazás ezen plazmaformák fenntartásának határai között lehetséges. A különböző plazmaformák megvalósításának módját és plazmadiagnosztikai vizsgálataim eredményeit a [202, 204] közleményeim tartalmazzák.

A toroidális argon-MIP-ben az atomizáció és gerjesztés feltételei radiális irányban széles határok között változnak. A kisülés közepén a gázhőmérséklet (T_{rot}) és a gerjesztési hőmérséklet (T_{exc}) is lényegesen alacsonyabb, mint a kisülési cső fala mellett. Ezzel magyarázható a Kollotzek et al. [280, 279, 281] azon tapasztalata, hogy a könnyen párologó és könnyen ionizálható elemek gerjesztési körülményei a kisülés középpontjában a legjobbak. A nagyobb gerjesztési potenciálú és nehezebben párologó elemek optimális gerjesztési helye viszont a csőfal közelében van. A spektrális zavaró emisszió (Ar, OH-sávok, folytonos háttér) viszont

szintén ebben a zónában maximális. Mindezeket figyelembe véve egyeletes méréseknél esetenként célszerű lehet a különböző régiókból érkező sugárzás detektálása. Ez azonban nagyon gondos és reprodukálható leképezést és plazma beállítást igényel, ami a gyakorlatban csaknem megvalósíthatatlan. Sokelemes, vagy több elem mérésére optimált eljárásoknál ezért célszerű a teljes átmérőnek megfelelő plazma régió hasznosítása, s analitikai módszerek kidolgozásakor a továbbiakban ezt a megoldást alkalmaztam.

Az atomizáció és gerjesztés feltételei a diffúz henger alakú hélium-MIP teljes keresztmetszetében lényegesen homogénebbek. A hőmérsékletek radiális változása kisebb mértékű, s a kisülés közepén mutat maximumot. A gerjesztési hőmérséklet (T_{exc}) magasabb, mint a toroidális argon-MIP-ben. Következésképpen az analit és a zavaró emissziók (sávok, folytonos háttér, He-vonalak) egyaránt a kisülés közepén mutatnak maximumot, s a fal felé csökkennek, arányuk azonban (I_x/I_u) nem változik lényegesen. A legcélszerűbb megfigyelési mód ezért ez esetben egyértelműen a teljes plazma régió leképezése. Számítani kell azonban arra, hogy a nagyobb gerjesztési hőmérséklettel elérhető jobb kimutatási képességet a spektrális zavarások megemelkedett szintje korlátozza.

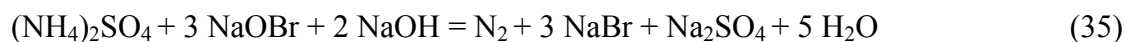
4.4. MINTABEVITELI ESZKÖZÖK KIFEJLESZTÉSE ÉS OPTIMÁLÁSA TOROIDÁLIS ARGON-MIP-HEZ, ILLETVE DIFFÚZ HENGER ALAKÚ HÉLIUM-MIP-HEZ

Gázok, oldatok és szilárd minták betáplálására alkalmas eszközöket, illetve módszereket fejlesztettem ki. A mintabetáplálás anyagáramát minden esetben illeszteni kellett a MIP-formák stabil fenntartása által megkövetelt értéktartományhoz. A MIP-működési paramétereit (gázáramok, bemenő teljesítmény, kisülési cső anyaga és mérete, rezonátor és torch hűtése) ezen tartományon belül a maximális jel/zaj viszony (általában az I_x/I_u hányadosával jellemezve) elérésére és a maximális analitikai érzékenység (analitikai görbe meredeksége) elérésére optimaltam. Általában (de nem minden esetben) az optimális jel/zaj viszony elérésekor a rezonátor hangolása is optimális volt, azaz a reflektált teljesítmény minimális volt. A mintabetáplálás módja (szakaszos, vagy folyamatos) megszabta a színeképdetektálás módját is, erre az egyes mintabetáplálási módszerek ismertetésekor külön-külön is utalok, de a detektálási eszközöket és módszereket majd az ezt követő 4.5. fejezetben ismertetem.

4.4.1. N₂-gázfejlesztéses mintabevitel

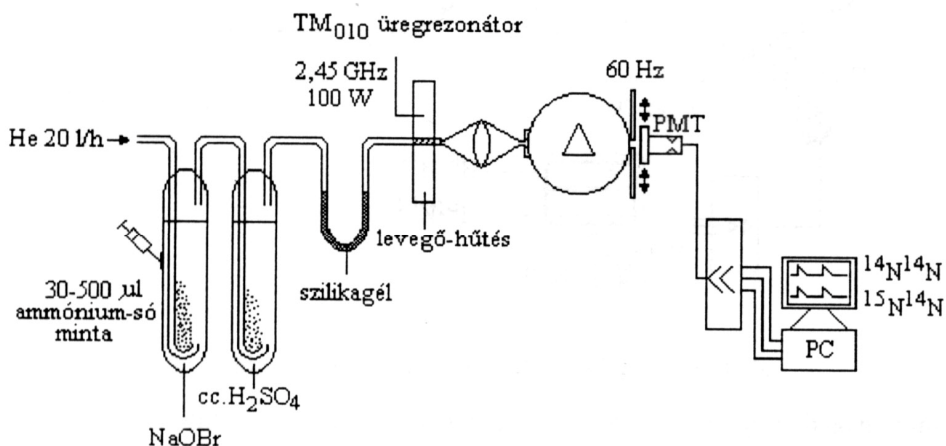
4.4.1.1. N₂-gázfejlesztéses mintabevitel Kjeldahl-feltárással előállítható ammónium-sók oldataiból

A módszert a tömeg-spektrometriában korábban már alkalmazott Kjeldahl-Rittenberg elvre alapoztam (4. ábra, 2.4.1.3 fejezet). Az N₂-gázt a Kjeldahl feltárással kapott ammóniumsó oldatából nátrium-hipobromit reagenssel történő oxidációval állítottam elő [407]:

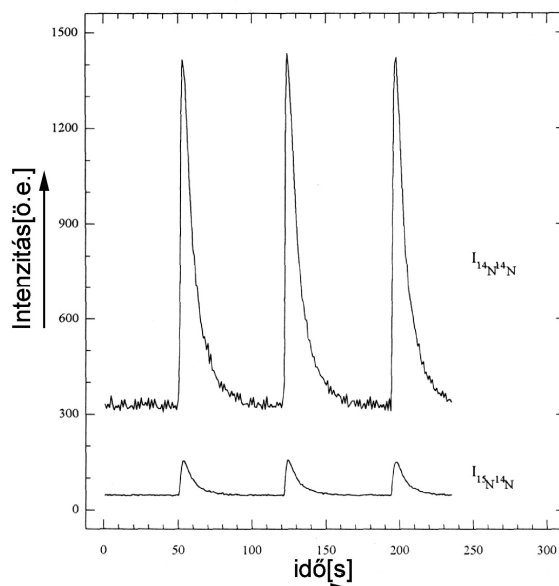


Tanabe et al. [464] ezt a néhány másodperc alatt lezajló reakciót szakaszosan működő gázfejlesztő-rendszerben hasznosították összes nitrogén atmoszférikus hélium-MIP-ben történő meghatározására. Munkatársaimmal közösen folyamatos hélium árammal működtethető, oldat-injektálásos módszert dolgoztam ki, összes nitrogén és a stabil nitrogén izotópok arányának (¹⁵N/¹⁴N) MIP-OES meghatározásához, melyet a [214] közleményemben részletesen ismertetek. A 16. ábrán vázolt berendezésben reakcióedényként szilikongumi szeptummal ellátott gázmosópalack szolgált, amelybe 15 cm³ 8,5 pH-ra beállított NaOBr-oldatot töltöttünk. A szeptumon keresztül a reagens oldatba injektált 30-500 µg hidrogént tartalmazó mintaoldatból keletkező N₂-gázt, a reakcióedényen keresztül folyamatosan átbuborékolgatott hélium vivőgáz juttatja az atmoszférikus hélium-MIP-be a 10. táblázatban megadott működési körülményeket

alkalmazva. A reakcióedény után elhelyezett második gázmosópalacknak a vivőgáz által felragadott reagens oldat cseppek visszatartása volt a célja. A leválasztás hatékonysága jelentősen fokozható, ha a második gázmosópalackba tömény kénsavat töltünk.

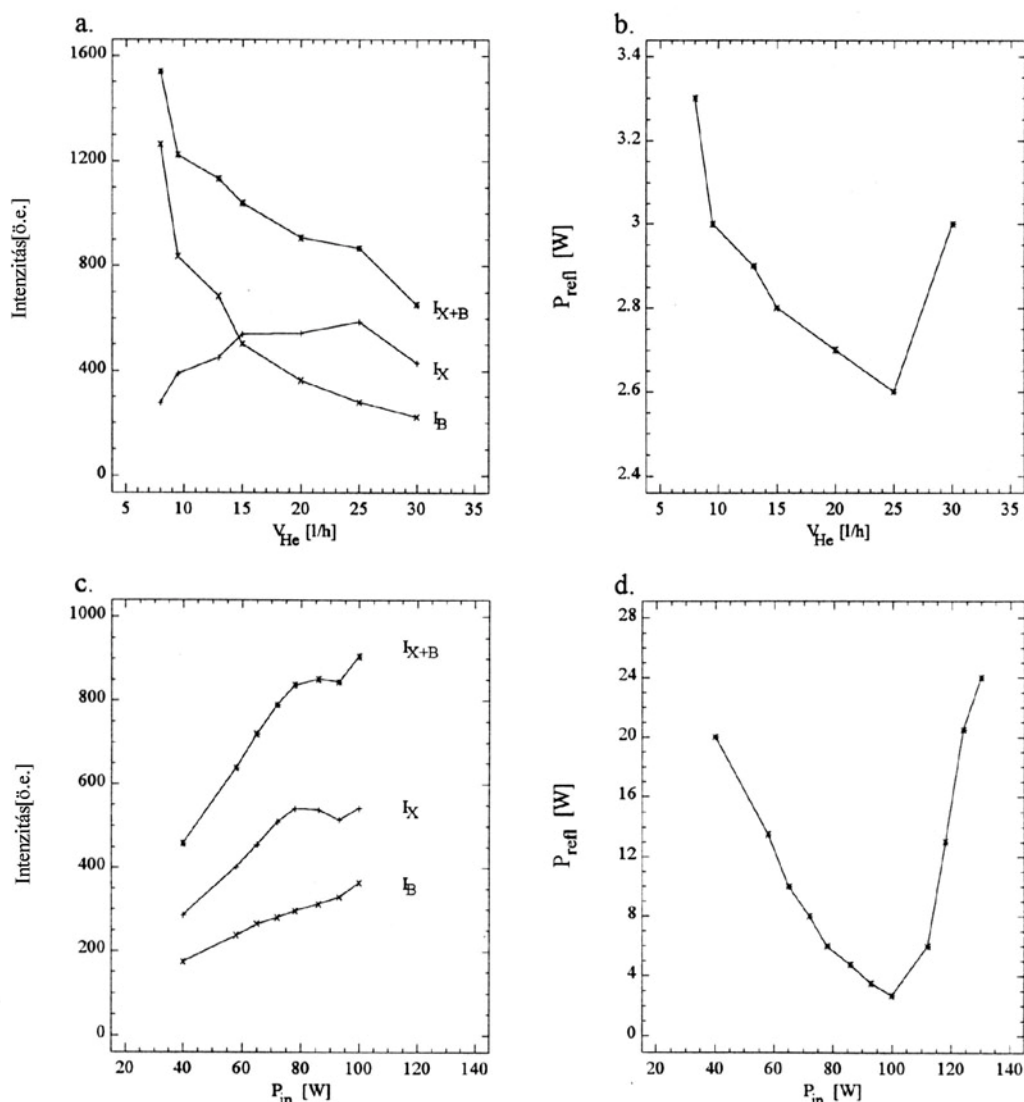


16. ábra N_2 -gázfejlesztéses mintabevitel atmoszférikus hélium-MIP-be ammónium-só oldatos oxidációjával



17. ábra A különböző izotóposztételű N_2 -molekulák $C^3\pi-B^3\pi$ elektron-átmenetéhez tartozó (2,0) forgási-rezgési sávfej-vonalak (297-299 nm) intenzitásának változása az idő függvényében

200 µg össz-nitrogéntartalmú, 6,5 atom% ^{15}N tartalmú NH_4Cl oldat beinjektálása esetén (kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{k\ddot{u}}=5$ mm; $\varnothing_{b\ddot{e}}=3$ mm); Plazma gáz: hélium $0,42$ dm³ min⁻¹; $P_{be}=100$ W).



18. ábra A hélium-MIP működési paramétereinek optimalása N_2 gázfejlesztéses mintabevitel esetén

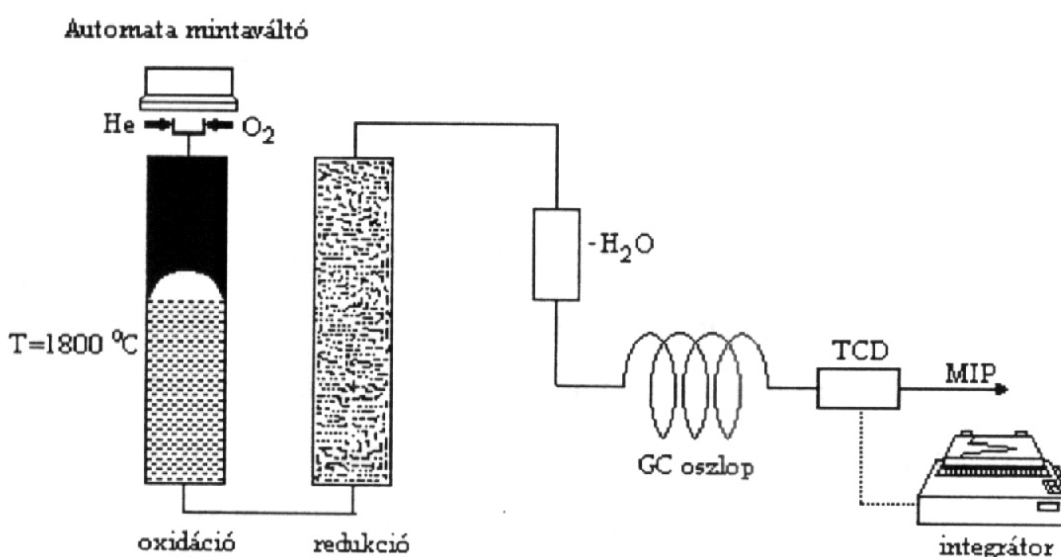
(Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} = 5$ mm; $\varnothing_{b\ddot{e}ls\ddot{o}} = 3$ mm)).

- A vakérték (I_B), a bruttó jel (I_{X+B}) és a nettó jel (I_X) változása a hélium áramlási sebességének (V_{He}) függvényében. Mért vonal: az $^{14}N^{14}N$ molekula 297,68 nm hullámhosszúságú forgási-rezgési sávfejevonala. Injektált NH_4Cl -oldat nitrogén tartalma 200 μg (^{15}N atom% = 2). Bemenő teljesítmény: $P_{in} = 100$ W.
- A visszavert teljesítmény (P_{refl}) változása a hélium áramlási sebességének függvényében. Bemenő teljesítmény: $P_{in} = 100$ W.
- A vakérték (I_B), a bruttó jel (I_{X+B}) és a nettó jel (I_X) változása a bemenő teljesítmény (P_{in}) nagyságának függvényében. Mért vonal: az $^{14}N^{14}N$ molekula 297,68 nm hullámhosszúságú forgási-rezgési sávfejevonala. Injektált NH_4Cl -oldat nitrogén tartalma 200 μg (^{15}N atom% = 2). Hélium áramlási sebesség: $V_{He} = 0,42$ dm³ min⁻¹.
- A visszavert teljesítmény (P_{refl}) változása a bemenő teljesítmény (P_{in}) nagyságának függvényében. Hélium áramlási sebesség: 0,42 dm³ min⁻¹.

A MIP-OES meghatározásokhoz az N_2 molekuláris emisszióját 2-3 nm széles hullámhosszablakban detektálni képes és tranziens feldolgozásra alkalmas spektrométer/adatfeldolgozó rendszer szükséges (lásd: 4.5. fejezet). A különböző izotópösszetételű N_2 molekulák $C^3\Pi$ - $B^3\Pi$ elektronátmenetéhez tartozó (2,0) forgási-rezgési sávfeje-vonalak intenzitását regisztrálva látható, hogy az adott körülmények között az N_2 -gáz képződése 30-40 s alatt végbemegy és éles tranziens jeleket szolgáltat (17. ábra). Amint az a 9. ábrán (lásd: 4.3. fejezet) is látható a diffúz hélium-MIP-ben a plazmagáz nitrogén szennyezettsége és főleg a levegő nitrogén visszadifundálása miatt jelentős nitrogén-vakérték-emisszió mérhető. Ilyen körülmények között a beinjektált oldatból fejlődő nitrogén hatására bekövetkező tranziens intenzitásjelek a folyamatosan regisztrált vakérték hirtelen növekedéseként mérhetők. A MIP-működési körülményeket a vakértékkel korrigált

maximális nettó jelintenzitás és a minimális visszavert teljesítmény elérésére optimaltuk (18.a.b.c.és d. ábrák). Az optimális működési paraméterek ($P_{\text{bemenő}} = 100 \text{ W}$, $P_{\text{visszavert}} = 2,6 \text{ W}$, hélium áram $0,4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) alkalmazása csak a kisülési cső intenzív hűtésével lehetséges. Ez utóbbit a rezonátor üregbe bevezetett nagysebességű levegőárammal (sűrített levegő befűvésével) oldottuk meg. Az összes nitrogéntartalom és az izotóparány mérés szempontjából az optimális működési körülmények különböznek (lásd: 5.3. fejezet). A módszer közvetlenül alkalmazható gázminták vizsgálatára is. Ez esetben a mintavétel kalibrált, szeleppel ellátott mikrofecskendővel történhet, s a szilikongumi szeptumon keresztül a mintagáz közvetlenül az NaOBr-oldatba injektálható [218].

4.4.1.2. N_2 -gázfejlesztéses mintabevitel szilárdpróbás C/N-analizátorral atmoszférikus hélium MIP-be



19. ábra N_2 -gázfejlesztéses mintabevitel szilárdpróbás C/N-analizátor és atmoszférikus hélium-MIP- összekapcsolásával

A Dumas-féle hamvasztásos elven alapuló C/N-analizátorok lehetőséget kínálnak mikromennyiségű szerves anyagból összes nitrogén és széntartalom egyidejű meghatározására. A rendelkezésemre álló analizátorból kilépő gázelegyet rozsdamentes acél kapillárison keresztül közvetlenül vezettem be a MIP-fenntartó gázáramba a rezonátor falától néhány mm távolságban (19. ábra). A kvarc kisülési cső és az effluens gázáramot bevezető fémcső így lamináris-áramlású koncentrikus kettős torchot képezett. A megfelelő geometriai feltételek biztosítására ez esetben vékonyfalú kvarc kisülési csövet használtam ($\varnothing_{\text{külső}} = 4,75 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{belső}} = 3,75 \text{ mm}$), s így az optimális működési paraméterek is kissé eltértek az oldatos reakcióval történő gázfejlesztés esetén kapott értékektől, az alábbiak szerint:

- Hélium plazmagáz áram = $0,33 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$
- Hélium vivőgáz áram = $0,08 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$
- P_{in} (bemenő teljesítmény) = 120 W
- P_{refl} (visszavert teljesítmény) = $2-3 \text{ W}$

A mintaelőkészítő egységként használt Carlo Erba C/N/S típusú analizátor működési elvét ugyancsak a 19. ábra mutatja. A szilárd minták (1-100 mg) Sn-kapszulákba bemérve az automata mintaváltón keresztül jutnak az égési térbe. Az égési tér egy WO_3 -dal töltött kvarc csőből (oxidáló oszlop) és egy ehhez kapcsolt Cu-forgáccsal töltött redukáló oszlopból áll. Ez

utóbbi egyben megköti az oxigén gáz feleslegét is. Az oxidáló oszlop 1000°C-ra van előfűtve, de az égési hőmérséklet eléri az 1800°C-ot az ön exoterm oxidációja következtében. Ezen a hőmérsékleten a minta teljes nitrogéntartalma N₂ gázzá alakul, függetlenül eredeti kötési formájától. Az égéstermék gázokat hélium vivőgázzal továbbítjuk a vízgőzt megkötő Mg(ClO₄)₂-tal töltött oszlopra. A szén-dioxidot szilárd NaOH/azbeszt keverékkel töltött oszlopon köthetjük meg. Az összes nitrogén meghatározása az analizátorban gázkromatográfiásan történik Poropack QS 2 m kapilláris oszlop ($\varnothing_{\text{belső}} = 0,8$ mm, hosszúság = 60 cm) és hővezetőképesség-mérő detektor segítségével. A TCD detektoron keresztül folyó gázáramot vezetem a MIP gázáramába. A MIP-OES méréshez ez esetben is az N₂-molekulasávok emisszióját 2-3 nm széles hullámhosszablakban egyidejűleg detektálni képes spektrométer és tranziens jelfeldolgozó egység szükséges (lásd: 4.5. fejezet). A módszer leírását a [158, 259] publikációk tartalmazzák.

4.4.2. Oldatminták betáplálása MIP-kisülésekbe

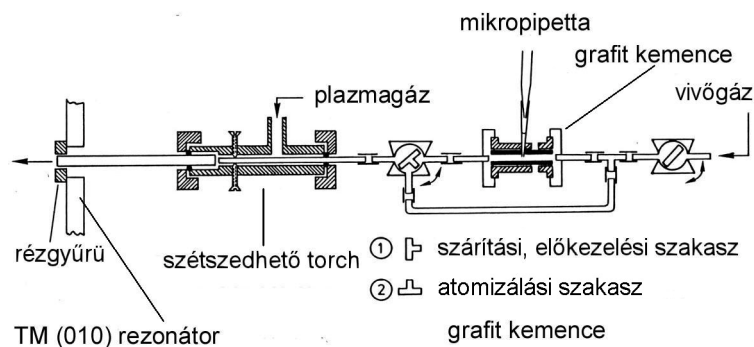
Az oldatminták betáplálására alkalmas eszközök fejlesztésének kettős célja volt:

- oldatminták közvetlen MIP-AES elemanalízise
- elemspecifikus detektálási technikák kidolgozása és elválasztási módszerekkel történő kapcsolásuk megoldása.

E célkitűzéseknek megfelelően grafitkemencés elektrotermikus párologtatási mintabeviteli módszert dolgoztam ki toroidális argon-MIP-hez és diffúz hélium-MIP-hez, továbbá pneumatikus porlasztásos, nagynyomású hidraulikus porlasztásos és thermospray nedves aeroszol-képzési módszereket alkalmaztam.

4.4.2.1. Oldatminták betáplálása toroidális argon- és diffúz hengeralakú hélium-MIP- be elektrotermikus elpárologtatással

Mikromennyiségű oldatminták elektrotermikus párologtatással történő betáplálására a Perkin-Elmer HGA-74 típusú grafitkemencés atomizátorát használtam, amelynek gázáramlási rendszerét úgy módosítottam, hogy a minta adagolása, szárítása és termikus előkezelése (hamvasztása) alatt a vivőgáz az adagoló nyíláson keresztül kifújható, míg az atomizáció folyamán a MIP-plazmába továbbítható. E megoldás hasonlít az Aziz et al. által fonális argon-MIP-hez kialakított rendszerhez [21], azzal a különbséggel, hogy a MIP-fenntartására az általam konstruált szétszedhető kettős torchot alkalmaztam, amely lehetővé tette a plazma fenntartó gázáramlás és az aeroszol-szállító gázáram külön-külön történő szabályozását és szabályozható egyesítését a kisülési csőben (20. ábra). A grafitcső mintaadagoló nyílását, eltérően Aziz et al. [21] rendszerétől, az atomizációs periódus alatt kónikus kiképzésű grafit rúddal elzártam, s így hatékonyabb aeroszol transzportot tudtam megvalósítani. A rendszer működtetésének elsődleges kritériuma a toroidális argon-MIP, illetve a diffúz hengeralakú MIP-stabil fenntartása volt a minta aeroszol bevezetése alatt. A rendszerrel impulzusszerű mintabevitel valósítható meg ezért a spektrométer/adatfeldolgozó rendszernek képesnek kell lennie tranziens jelek feldolgozására. E célra a 4.5. fejezetben leírtak szerint Czerny-Turner monokromátort használtam, fotoelektron-sokszorozó érzékelővel, s a MIP-háttér emissziójának intenzitását az analit vonal hullámhosszánál vonalíróval folyamatosan regisztráltam. A minta-aeroszol betáplálásakor bekövetkező jelnövekedés csúcsmagasságát használtam nettó analitikai jelként. Egy ilyen összetett rendszer optimalizálása bonyolult sokváltozós feladat. Mindkét plazma forma esetében meg kell keresni a kisülési cső méretének, a plazma gáz és a vivőgáz áramlási sebességének, a kemence hőmérséklet programjának és a mikrohullámú teljesítménynek azt az optimumát, amely a maximális analitikai érzékenységet és a legjobb jel/zaj viszonyt biztosítja.

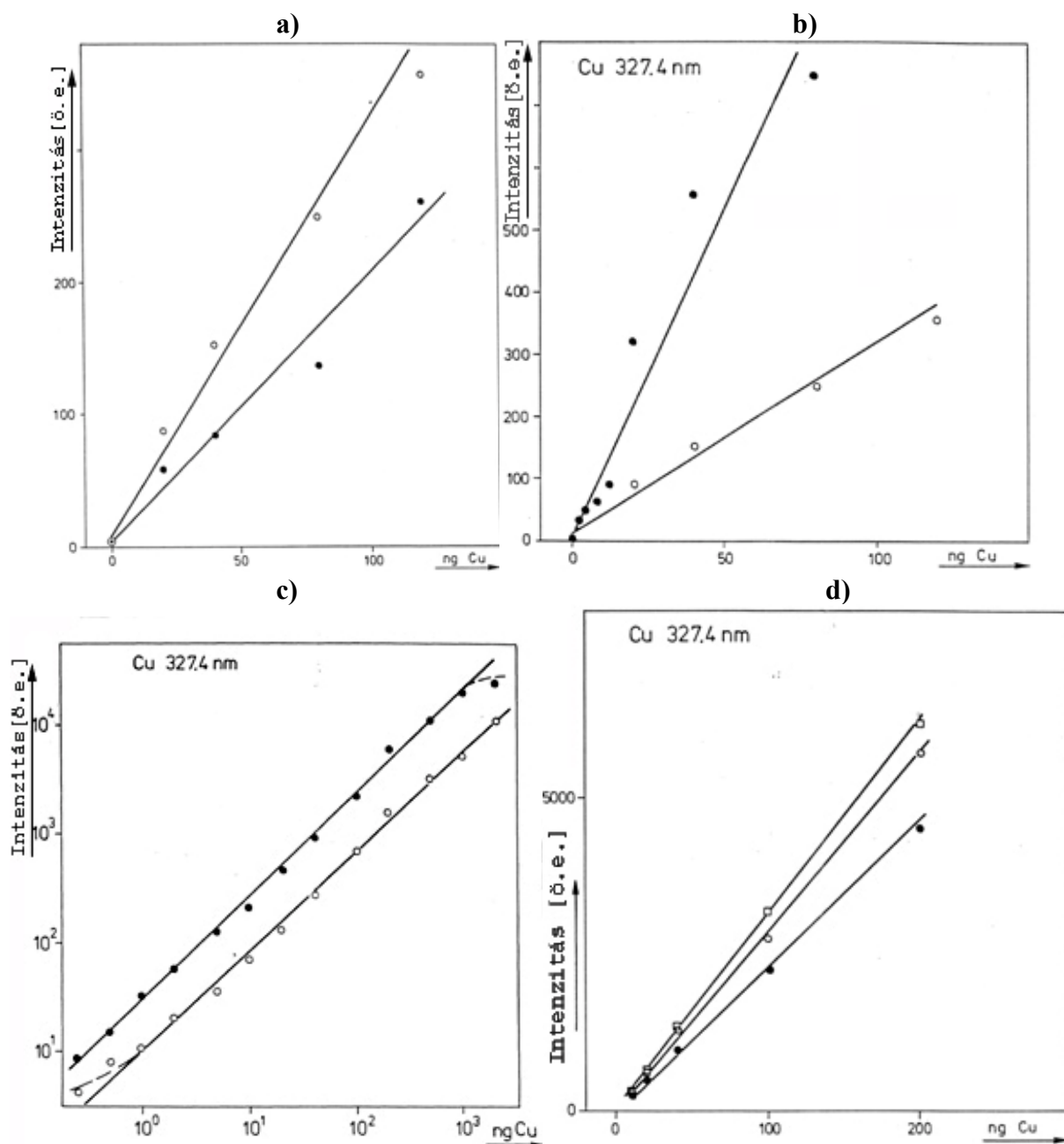


20. ábra A HGA-74 típusú grafitkemence (Perkin-Elmer) és a szétszedhető kettős MIP-torch össze-kapcsolása

(1) szelepállás, a szárítási és termikus előkezelési szakasz alatt; (2) szelepállás az elpárologtatási idő alatt

A toroidális argon-MIP $0,9-1,8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ nedvesített plazma gázárammal tartható fenn, s $0,5-0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ száraz aeroszolt tartalmazó vivőgáz hozzákeverését viseli el a toroidális forma fennmaradása mellett, ha a szétszedhető torch belső mintabevezető csővét 8-10 cm-re hátrahúzzuk a rezonátor hátsó falától. A plazmagáz- és vivőgáz effektív keveredése a kisülés előtti 8-10 cm közös útszakaszon megtörténik, s így a kisülésben a keveredés már nem okoz turbulanciát és instabilitást. A megadottnál nagyobb gázáramok a kisülés fonalas formára való átalakulását idézik elő. A működési paraméterek optimalizálását a Cu 327,4 nm vonalán felvett analitikai görbékkel szemléltetem. 50 μl Cu-tartalmú oldatot pipettáztam a kemencébe. Az oldatot 120 másodpercig 100°C -on szárítottam, ezt követően 6 s időtartamra 2400°C -ra fűtöttem fel a kemencét. Minden egyes kalibráló oldattal ötször ismételtam meg a mérést. A 21.a. és b. ábrákon látható, hogy a vivőgáz sebességének növelése (a) és a kisülési cső átmérőjének csökkentése (b) növeli az analitikai érzékenységet, de mindkét esetben határt szab a változtatásnak a toroidális kisülési forma megtartása. E mérések során a grafitkemence adagoló nyílását az atomizáció alatt nyitva tartottam. Az adagolónyílás bezárása az atomizáció alatt jelentősen javítja az aeroszol transzport hatásfokát, s így szignifikánsan növeli érzékenységet (21.c ábra) A 21.d. ábrán látható, hogy a termikus előkezelés (hamvasztás) már 550°C -on is jelentős érzékenység-csökkenést okoz. Egyeleemes fémsó-oldatokkal történő kalibrálás során ezért nem célszerű alkalmazni, s így a hőmérséklet program is jelentősen egyszerűsíthető: 120 s szárítás 100°C -on majd 6 s atomizáció 2400°C -on. A vivőgáz áramot a szárítás kilencvenedik másodperce után kapcsoltam a plazma irányába (20. ábrán a 2 szelepállás), ezt követően az adagolónyílást a grafitrúddal elzártam.

A diffúz hengersizű hélium-MIP-et a mintaadagolás és szárítás (100°C , 120 s) alatt $0,2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ plazma gázárammal tartottam fenn. 90 másodpercig a vivőgázt ($0,1-0,4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) a kemence adagolónyílásán keresztül engedtem távozni (20. ábra, 1 szelepállás). Ezt követően vivőgázáramot a plazma irányába kapcsoltam (20. ábra 2 szelepállás), s elzártam az adagolónyílást. Az atomizáció ez esetben is 6 s alatt 2400°C -on történt. A 22. ábrán látható, hogy a két gázáram együttes alkalmazása (PG+VG) kedvezőtlen a jelképződés szempontjából még akkor is, ha a vivőgázt a rezonátorüregtől nagy (8-10 cm) távolságban adjuk hozzá a plazma gázhoz. Ezért célszerű a vivőgáz bevezetése után, és az atomizáció megkezdése előtt a plazma fenntartó gázáramot elzárni. A vivőgáz-áram optimális értéke a grafitkemence előtt, ilyen körülmények között a $0,3-0,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ tartományba esett, amely a kisülési csőben $0,1-0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ értéknek felelt meg (23. ábra). Az vivőgáz áramlás optimális értékét az analit illékonysága is befolyásolja. A 24. ábrán látható, hogy az optimális vivőgáz áramlás mellett a bemenő mikrohullámú teljesítmény optimális tartománya 130-140 W.



21. ábra A toroidális argon-MIP működési paramétereinek optimalizálása a Cu 327,4 nm színekép-vonalon felvett analitikai görbék segítségével grafitkemencés mintabetáplálás esetén

a) A vívőgáz sebességének (VG) hatása a réz analitikai görbéjére.

Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 7 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 5 \text{ mm}$), $P_{\text{bemenő}} = 100 \text{ W}$. Az adagoló nyílást az atomizáció alatt nyitva tartottam. $PG = 1,8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

(●) $VG = 0,7 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, (○) $VG = 0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$

b) A kisülési cső átmérőjének hatása a réz analitikai görbéjére.

Az adagoló nyílást az atomizáció alatt nyitva tartottam.

(●) $\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$, $PG = 0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $VG = 0,7 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{in}} = 85 \text{ W}$.

(○) $\varnothing_{\text{külső}} = 7 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 5 \text{ mm}$, $PG = 1,8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $VG = 0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{in}} = 100 \text{ W}$.

c) A grafitkemence adagoló nyílása bezárásának hatása a réz analitikai görbéjére.

Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$), $P_{\text{bemenő}} = 100 \text{ W}$, $PG = 0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

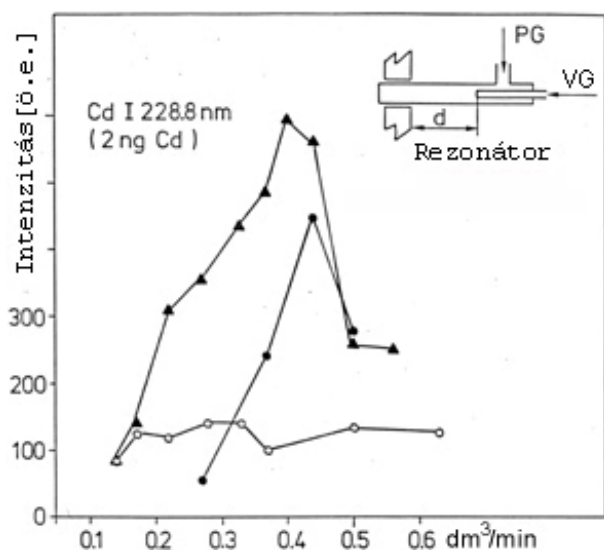
(○) Az adagoló nyílás az atomizáció alatt nyitva; $VG = 0,7 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$

(●) Az adagoló nyílás az atomizáció alatt zárva; $VG = 0,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$

d) A termikus előkezelés (hamvasztás) hatása a réz analitikai görbéjére.

Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$), $PG = 0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $VG = 0,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}} = 85 \text{ W}$, az adagoló nyílást az atomizáció alatt zárva tartottam.

(□) hamvasztás nélkül, (○) 550°C , 50 s hamvasztás, (●) 1000°C , 50 s hamvasztás.



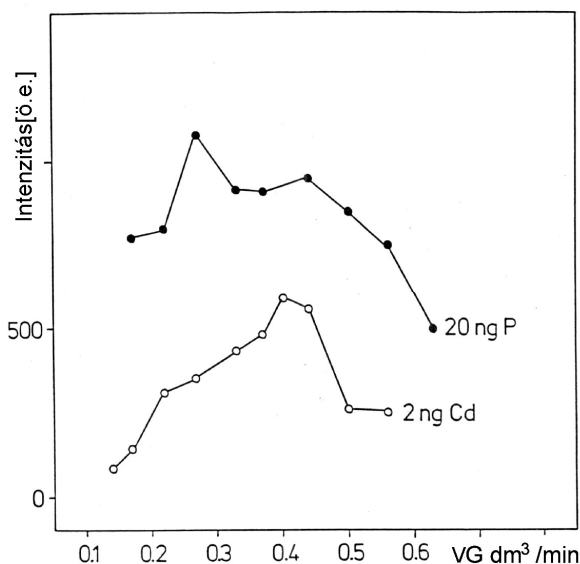
22. ábra A hélium vivőgáz áram hatása a kadmium ($50 \mu\text{l}$, 2 ng) analitikai jelére, a rezonátor hátsó falától mért különböző távolságokban keverve a plazma gáz áramhoz.

Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$), $P_{\text{bemenő}} = 120 \text{ W}$.

▲ $d = 10 \text{ cm}$, $PG = 0$

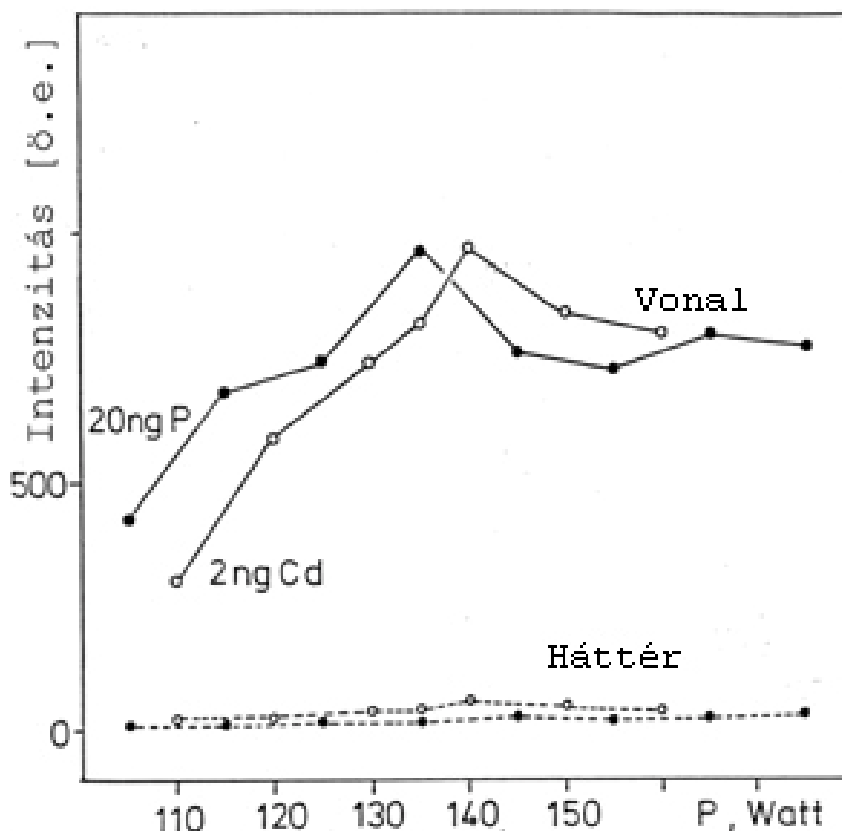
● $d = 10 \text{ cm}$, $PG = 0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$

○ $d = 0 \text{ cm}$, $PG = 0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$



23. ábra A hélium vivőgáz áram hatása a kadmium ($50 \mu\text{l}$, 2 ng), illetve a foszfor ($50 \mu\text{l}$, 20 ng) analitikai jelére

Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$), $PG = 0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}} = 120 \text{ W}$. (○) Cd I 228,8 nm; (●) P I 253,6 nm.



24. ábra A betáplált mikrohullámú teljesítmény (P_{be}) hatása a Cd I 228,8 nm ($50 \mu\text{l}$, 2 ng) és a P I 253,6 nm ($50 \mu\text{l}$, 20 ng) vonalak és háttérük intenzitására

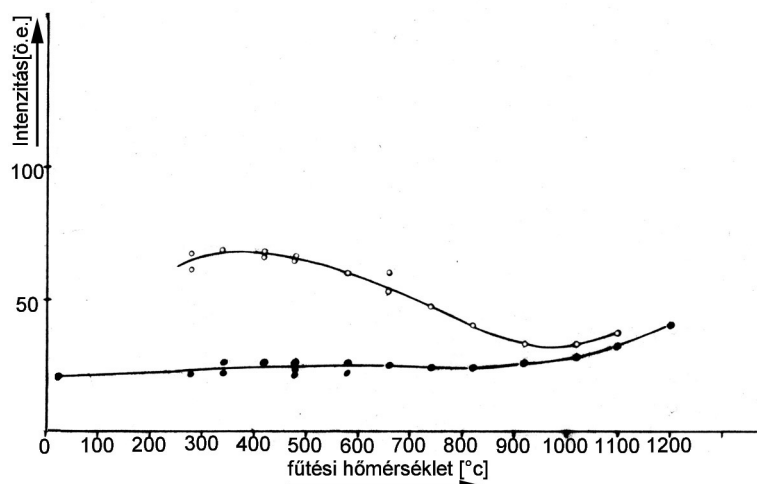
Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$), $PG = 0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ (●) P 253,6 nm, $VG = 0,3 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ (○) Cd 228,8 nm, $VG = 0,4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$

A grafitkemencés mintabetáplálás optimalizálásának részletes leírását a [203] számú publikáción tartalmazza.

4.4.2.2. Oldatminták betáplálása a MIP-be pneumatikus porlasztással

Pneumatikus porlasztáshoz általam kifejlesztett kettős torchot és Meinhard típusú koncentrikus porlasztót használtam kettős falú üveg ködkamrával. Csak egyetlen gázáramot használtam. A vivőgáz csatlakozón keresztül vezettem be az aeroszolt, s a belső csövet teljesen hátra húztam. $1,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon porlasztógáz áram (3 bar) mellett az oldatfelvétel $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ volt. Ugyanez az oldatfelvétel csak $2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ hélium porlasztógáz árammal volt elérhető. A diffúz hengerverszerű plazmaforma fenntartása ez esetben csak az aeroszol áram megosztásával volt lehetséges, a plazmába jutó vivőgáz áramot mintegy $0,2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ értékre csökkentve. A megosztásra legcélszerűbb eszköznek az előző fejezetben leírt grafitkemence bizonyult. A ködkamrából kilépő aeroszol áramot nyitott adagolónyílású grafitkemencén keresztül vezetve, automatikusan kialakult a megfelelő megosztási arány. $1,8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ gázáram az adagolónyíláson keresztül távozott.

A pneumatikus porlasztással táplált kisülésbe bejutó oldatcseppek mindkét plazma formánál érzékelhető instabilitást okoztak. Ez az instabilitás kiküszöbölhető volt az aeroszol áram fűtésével. Az aeroszol áram fűtésének hatását a jelképződésre a 25. ábra mutatja toroidális argon-MIP-esetében. A fűtést az aeroszol áramnak a grafitkemencén keresztül vezetésével oldottam meg. Argon porlasztógáz alkalmazásakor a kemence adagolónyílását elzártam, hélium porlasztógáz alkalmazásakor nyitva tartottam. Az optimális fűtési hőmérséklet az adott körülmények között 420°C volt. A pneumatikus porlasztó és a megfelelő hőmérsékletre felfűtött grafitkemence sorbakapcsolása tehát mindkét plazmaformánál célszerűnek bizonyult.

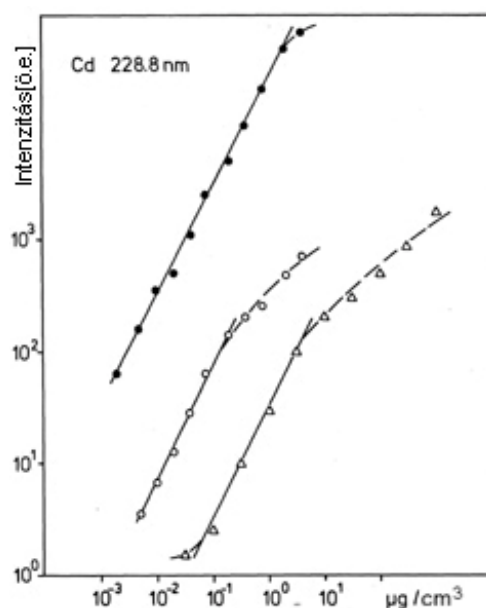


25. ábra Az aeroszol áram grafitkemencén keresztüli fűtésének hatása a jelképződésre $1 \mu\text{g ml}^{-1}$ Cd-tartalmú oldat pneumatikus porlasztásakor toroidális argon-MIP-be

Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$), $\text{VG} = 1,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon, $P_{\text{bemenő}} = 110 \text{ W}$.
Mért vonal: Cd I 228,8 nm. (o) I_{X+U} ; (•) I_U (desztillált víz porlasztásakor mért vakérték).

Színképdetektálásra ez esetben Czerny-Turner monokromátort használtam fotoelektron-sokszorozó érzékelővel, az elemzővonal hullámhosszánál mért intenzitást vonalíróval folyamatosan regisztráltam, illetve integráló voltmérő segítségével 30 s-ig integráltam.

A 26. ábrán összehasonlítottam a grafitkemencés elektrotermikus párologtatás és a pneumatikus porlasztásos mintabevitel hatékonyságát toroidális argon MIP-ben a kadmium azonos detektálási mód mellett felvett analitikai görbéivel. Látható, hogy a jelintenzitás, az analitikai érzékenység és a kimutatási képesség 1,5-2 nagyságrenddel nagyobb elektrotermikus párologtatás esetén, azaz a pneumatikus porlasztással elérhető mintabeviteli hatások is ilyen mértékben elmarad a grafitkemencés párologtatáshoz képest. Az ábrán összehasonlítás céljából szerepel még a grafitkemencés elpárologtatásos mintabevitel diffúz hélium-MIP-hez történő alkalmazásakor nyert analitikai görbe. Látható, hogy a gerjesztési hatékonyság (jelintenzitás, érzékenység) 1-2 nagyságrenddel nagyobb, mint a toroidális argon-MIP-ben, azonban a háttérintenzitás szintje is majdnem ennyivel magasabb.



26. ábra A mintabeviteli hatékonyság összehasonlítása grafitkemencés elektrotermikus párologtatás és pneumatikus oldatporlasztás esetén a kadmium analitikai görbéi segítségével.

Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$). Mért vonal: Cd I 228,8 nm. Czerny-Turner monokromátor-fotoelektron-sokszorozó detektálás, vonaliró regisztrálás.

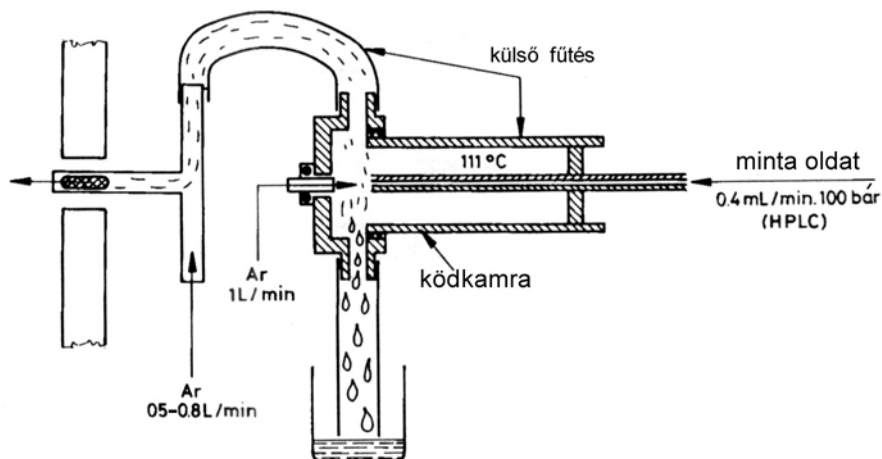
(●) Grafitkemence+Hélium-MIP, $VG = 0,4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}} = 135 \text{ W}$

(○) Grafitkemence+Argon-MIP, $PG = 0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $VG = 0,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}} = 75 \text{ W}$

(Δ) Pneumatikus porlasztás+ Argon-MIP, $VG = 1,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}} = 110 \text{ W}$

A pneumatikus oldatporlasztás és a grafitkemencés párologtatásos mintabevitel összehasonlítását a [202] közleményem tartalmazza.

4.4.2.3. Thermospray mintabetáplálás toroidális argon-MIP-be



27. ábra A thermospray mintabetáplálás toroidális argon-MIP-be

E kísérleteket egy HPLC-MS csatoláshoz a házilag épített thermospray rendszerrel végeztem a Dortmundi Institut für Spektrochemieben [60, 300]. A 111 °C -ra fűtött $0,02 \text{ mm}$ belső átmérőjű fémkapillárison átvezetett minta oldat nagysebességű gőz-aeroszol sugarat formál a kapilláris kivezetésénél. A kvarccsőbe foglalt fűtött kapillárisba a HPLC folyadékárama közvetlenül bevezethető. A thermospray és a MIP összekapcsolásához fűtött ködkamrát építettem, amelyből “fékező” argon gáz befúvásával továbbítottam az aeroszolt a plazma felé (27. ábra). A hideg argon-gáz hatására kondenzálódó nagyobb cseppek a ködkamra alsó nyílásán távoznak. A nagy gőztartalmú aeroszolhoz a kisülésbe bevezetés előtt száraz “hígító” argon-gázt kell keverni a toroidális plazma megvalósításához. A berendezéssel folyamatos (eluens oldat) és

injektálásos mintabevitel is lehetséges. Detektáláshoz Czerny-Turner monokromátort használtam, fotoelektron-sokszorozó detektorral és vonalíró regisztrálóval. Megadott színkép vonal hullámhosszánál így tranziens és folytonos jelek is rögzíthetők. A folyamatos mintabetáplálás hatásfokát a pneumatikus porlasztásával, az injektálásos mintabetáplálását pedig a grafitkemencés párologtatásával hasonlítottam össze a Cd I 228 nm vonallal kapható analitikai intenzitás jelek alapján (12. táblázat).

12. táblázat

A Cd I 228 nm vonalán mért analitikai jelek intenzitása thermospray, pneumatikus porlasztás és grafitkemencés elpárologtatás esetén toroidális argon-MIP-ben. A detektálás minden esetben azonos paraméterekkel (Czerny-Turner monokromátor, fotoelektron-sokszorozó érzékelővel) történt. Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$). A pneumatikus porlasztásnál, illetve a grafitkemencés elpárologtatásnál alkalmazott MIP-működési paraméterek megegyeznek a 26. ábrán megadottakkal.

Cd-koncentráció (injektált tömeg)	Thermospray	Osszehasonlító módszer
	Folyamatos betáplálás	Pneumatikus porlasztás
$1 \mu\text{g ml}^{-1}$	250	25
	Injektálásos betáplálás	Grafitkemencés elpárologtatás
$0,05 \mu\text{g ml}^{-1}$ ($20 \mu\text{l} \rightarrow 1 \text{ ng}$)	44	13
$0,10 \mu\text{g ml}^{-1}$ ($20 \mu\text{l} \rightarrow 2 \text{ ng}$)	100	29

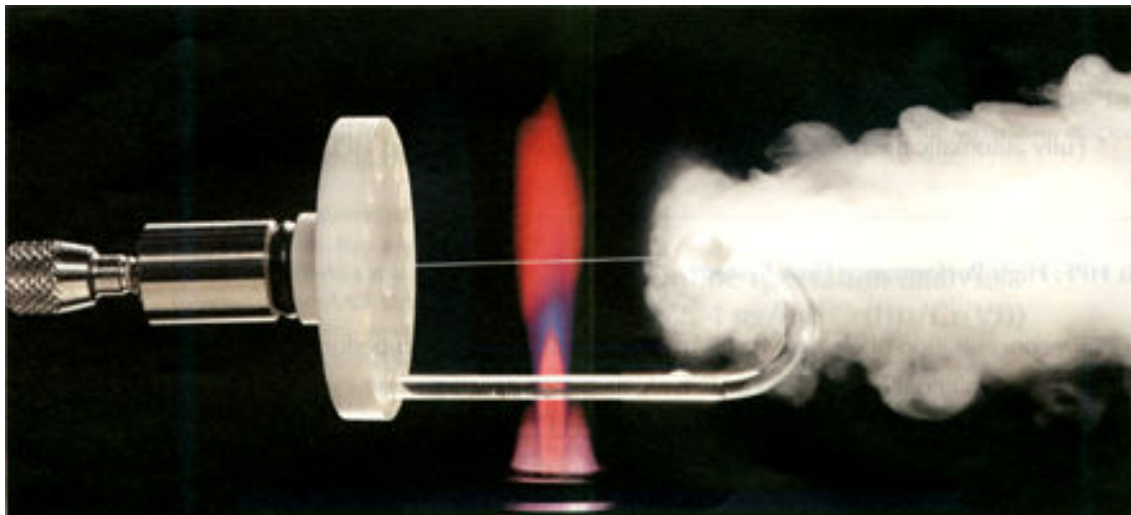
Az adatokból látható, hogy a thermospray igéretes mintabetápláló eszköz a MIP számára. Sajnos további alkalmazására nem nyílt lehetőségem, jóllehet már a megvalósított kísérleti modellel is hatékonyabb mintabetáplálást lehetett elérni, mint pneumatikus porlasztással, vagy grafitkemencés elpárologtatással. A thermospray mintabevitelre vonatkozó eredményeket a [202] publikációmban közöltem.

4.4.2.4. Mintabetáplálás nagynyomású hidraulikus porlasztással

A nagy hatásfokú, HPLC csatolásra közvetlenül alkalmazható nagynyomású hidraulikus porlasztást (NHP) Berndt dolgozta ki 1988-ban lángatomizációs atomabszorpciós spektrometriára alkalmazva [55, 56, 57, 239, 385, 386, 425, 507], a módszert később ICP-AES [310] és ICP-MS [241] mintabetápláláshoz is alkalmazták. E nagy hatékonyságú porlasztási technika MIP-AES-hez történő alkalmazását a MIP-AES-HPLC csatolás megoldásának céljából dolgoztuk ki munkatársaimmal [210, 215, 216]. Nagynyomású (100-200 bar) folyadékot 10-30 μm átmérőjű lyukon átpréselve, s a kilépő folyadéksugarat egy megfelelő távolságban (2-4 cm) elhelyezett célgömbön ütköztetve, finom eloszlású aeroszol jön létre, amely az ütközőtestet tartalmazó ködkamrában a plazma fenntartó gázzal keverhető, s a sugárforrásba szállítható (28. ábra). A folyadéksugár szabad levegőbe vezetve hosszabb (20-30 cm) úton is egybefüggő marad, majd nagy cseppekben lehullik. A megfelelő méretű és távolságú ütközőgömb segítségével 50-60%-os porlasztási hatásfok érhető el, s még nagy sótartalmú oldatok porlasztásakor sem kell a porlasztónyíláson sókiválással számolni.

A porlasztáshoz szükséges nagynyomású folyadékarám legegyszerűbben HPLC-pumpa segítségével állítható elő, azaz az NHP-fej közvetlenül illeszthető HPLC rendszerekben az oszlop kimenetéhez. $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ folyadékarám és 50% hatásfokú porlasztás esetén az aeroszol tömegárama 500 mg min^{-1} anyagáram terhelés jelent a MIP számára, amely messze meghaladja a MIP terhelhetőségét, s közvetlen bevezetése azonnal kioltja a kisülést. A MIP anyagáram

terhelési kapacitásához az NHP-t csak megfelelő ködkamra és deszolváló egység kifejlesztésével lehetett illeszteni.



28. ábra Aeroszol képződés nagynyomású hidraulikus porlasztásnál

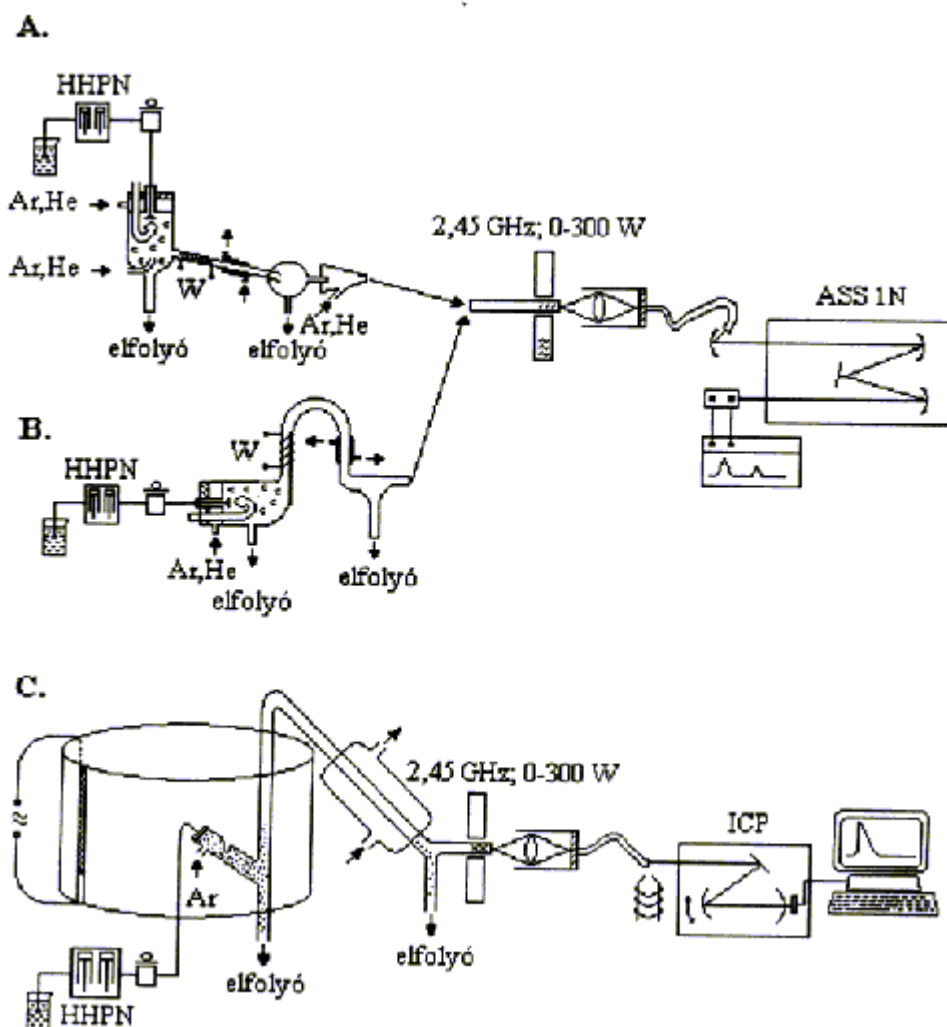
Kísérleteimhez Knauer gyártmányú NHP-t használtam, amely a következő részekegységekből áll:

- Knauer 64 típusú HPLC-pumpa. (folyadékáram tartomány $0,1-9,9 \text{ ml min}^{-1}$, nyomástartomány: $0-400 \text{ bar}$.)
- Knauer 0690 típusú injektáló szelep, $20-200 \mu\text{l}$ térfogatú PEEK csőből készült mintatartó hurokkal.
- NHP porlasztófej: Pt/Ir, illetve gyémántlapocska $10, 20$, vagy $30 \mu\text{m}$ átmérőjű furattal, Dynaseal csatlakozóval ellátott nyomásálló fémtartóban. A porlasztófej előtt $3 \mu\text{m}$ porusú szűrőt kell a rendszerbe beiktatni a porlasztófurat eltömődésének megakadályozására.*

Porlasztásos mintabevitelhez az NHP rendszert a gyártó cég által ajánlott módon üzemeltettük, azaz a vivő folyadékot (víz) folyamatosan porlasztottuk, s a mikrofecskendővel a mintatartó hurokba bemért mintákat a mintaváltó szelep segítségével injektáltuk a vivőfolyadék-áramba. HPLC-elválasztások megvalósításához a pompa és az NHP porlasztófej közé C18 típusú fordított fázisú oszlopot (10 cm hosszú, 4 mm belső átmérőjű) iktattunk be, s a megfelelő eluenst porlasztottuk folyamatosan.

Az NHP és a MIP sugárforrás összekapcsolására három különböző megoldást próbáltam ki (29 A, B, C ábra). Az A) és B) változathoz spektrométerként Zeiss AAS 1N készüléket használtam emissziós üzemmódban. A MIP kisülést az üregkatód kisülés optikai helyére kvarcszál fényvezető kábellel képeztem le. A fotoelektron-sokszorozó detektor jelét vonalíróval folyamatosan regisztráltam. (lásd: 4.5. fejezet). A C) változat esetében spekrométerként a Jobin Yvon 24 szekvens ICP-AES készüléket használtam ugyancsak kvarcszálal optikai csatolással. Ez esetben a folyamatos jelkövetést 3 s integrációs időszakaszokkal tudtam megvalósítani. A különböző összekapcsolások esetében a jelképződést egy jól gerjeszthető fém ($\text{Cu } 327 \text{ nm}$) és egy nemfém ($\text{P } 213,6 \text{ nm}$) vizes oldatának víz eluensbe történő injektálásával vizsgáltam. A vízhűtéses deszolválás után a vivőgáz a vízgőztartalma még elegendő maradt ahhoz, hogy argon vivőgázzal a toroidális MIP forma megvalósítható legyen. Hélium vivőgáz alkalmazásakor a diffúz kisülési forma $0,1-0,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ gázárammal tartható fenn, s ez a 13. táblázat adatai szerint nem elég hatásos a ködkamrában képződő aeroszol elszállítására.

* Az eltömődés veszélye az NHP gyenge pontja. Sajnos a szűrő beiktatása sem jelent száz százalékos biztonságot. Az eltömődés megszüntetése hosszadalmas, csak a porlasztófej megbontása után lehetséges.



29. ábra Az NHP és a MIP összekapcsolására szolgáló különböző ködkamra és deszolvatór konstrukciók

- Nagyméretű ($\varnothing = 6$ cm, 10 cm hosszúságú) vertikális ködkamra, lineáris deszolvatór (elenállás fűtés, vízhűtés), második ködkamra, gázkeverő.
- Nagyméretű ($\varnothing = 6$ cm, 10 cm hosszúságú) horizontális ködkamra, fordított U-alakú deszolvatór (elenállás fűtés, vízhűtés).
- Kisméretű ($\varnothing = 2$ cm, 5 cm hosszúságú) lejtős ködkamra integrált ütköző csomaggal, hozzáépítve a radiatív fűtésű vízhűtéses deszolvatórhoz. Radiatív fűtés elliptikus alumínium hengertükrrel (magasság 15 cm). Az 1. fókuszban 1 kW maximális teljesítményű vonal izzó, a 2. fókuszban az aeroszol áramot tartalmazó 1 cm átmérőjű üvegső vezet keresztül.

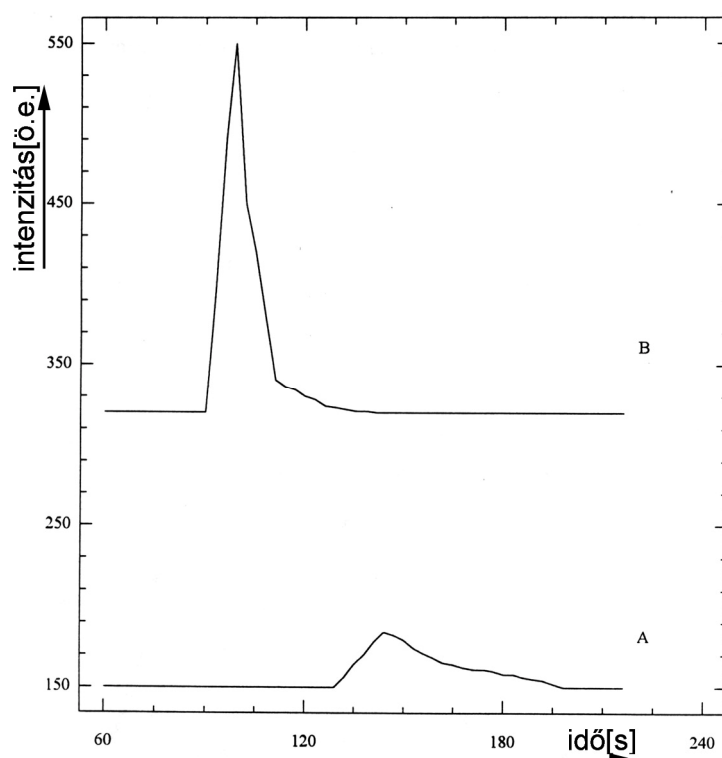
A 30. ábrán látható, hogy a jelképződés nagyméretű kettős ködkamra/lineáris deszolvatór interfész alkalmazásakor lassú, az egyszeres ködkamra/ \cap alakú deszolvatórral megvalósíthatóhoz képest. A deszolválás hatásfokát, s ezen keresztül a kisülésbe jutó analit / oldószer arányt és az analitikai érzékenységet a külső ellenállás-fűtés ez utóbbi esetben is korlátozta, mivel a fűtési hőmérséklet növelését az üveg lágyulása korlátozza [240]. Emellett a forró üvegfelülethez ütköző aeroszol cseppekből az oldott anyag lerakódik a csőfalon, s ez ellenőrizhetetlen memória hatást okozhat. A 31. ábrán látható, hogy radiatív fűtéssel és a ködkamra térfogatának csökkentésével az analitikai érzékenység nagymértékben növelhető [182, 215].

A 32. ábra alapján a különböző plazma gáz és torch kombinációkkal elérhető érzékenységek hasonlíthatók össze. Megállapítható, hogy hélium vivőgázzal sokkal jobb gerjesztési hatásfok érhető el, mint argonnal. Az is látható, hogy akárcsak a grafitkemencés párologtatás esetében, hélium használatakor nem kedvező a kettős torch és a két gázáram használata. Mindezen mérésekből bebizonyosodott, hogy az NHP-MIP összekapcsolására optimális megoldást a minimalizált ködkamra térfogat és a radiatív fűtésű-vízhűtéses deszolválás jelenti. Ilyen körülmények között ng nagyságrendű oldott anyagmennyiségeket

tartalmazó oldatok injektálásakor jól mérhető tranziens jeleket kaphatunk (33. ábra), ezek detektálásához azonban már az AAAS 1N berendezésnél sokkal jobb felbontású spektrométer szükséges. A nagynyomású hidraulikus porlasztással és radiatív-fűtésű deszolvatólával elért mintabeviteli hatásfok megközelíti a grafitkemencés elpárologtatás hatékonyságát (13. táblázat).

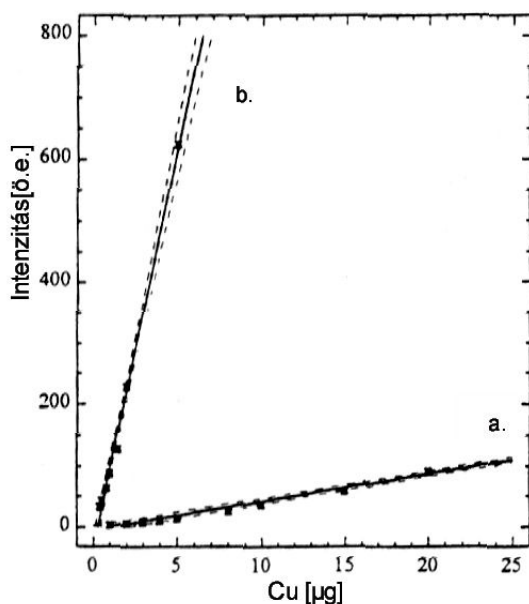
13. táblázat: A nagynyomású hidraulikus porlasztás és a radiatív fűtésű, vízhűtéses deszolválás hatásfoka különböző vivőgázok és gázáramok mellett. A porlasztási hatásfokot a ködkamrából kifolyó, a deszolválási hatásfokot a hűtőből kicsapódó oldat mennyisége alapján számítottuk.

Vivőgáz	Gázáram [dm ³ min ⁻¹]	NHP-folyadékáram [cm ³ min ⁻¹]	Porlasztási hatásfok [%]	Deszolválási hatásfok [%]
Hélium	0,25	1,1	18,6	77
	0,50	1,1	23,2	81
Argon	0,40	1,1	88	88
	0,80	1,1	74	74



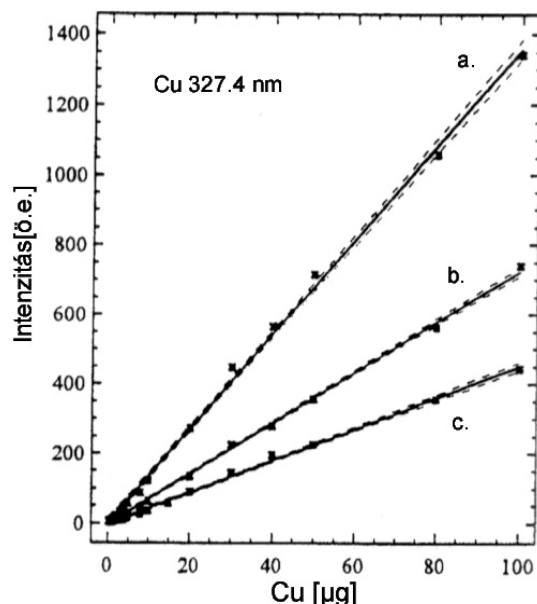
30. ábra Jelképződés toroidális argon-MIP-NHP rendszerben kettős (A) és egyszeres ködkamra (B) használatakor, külső (ellenállás) fűtésű deszolválás esetén

NHP-oldatfelvétel = 1 ml min⁻¹ (20 MPa). Injektált minta 20 µg Cu, 20 µl térfogatban; Elemzővonal: Cu I 327,4 nm; Kisülési cső: kvarc (Ø_{külső}=5mm; Ø_{belső}=3mm), P_{bemenő}= 68 W, P_{visszavert}= 6 W, VG= 0,4 dm³ min⁻¹ argon. Spektrométer: AAAS 1N.



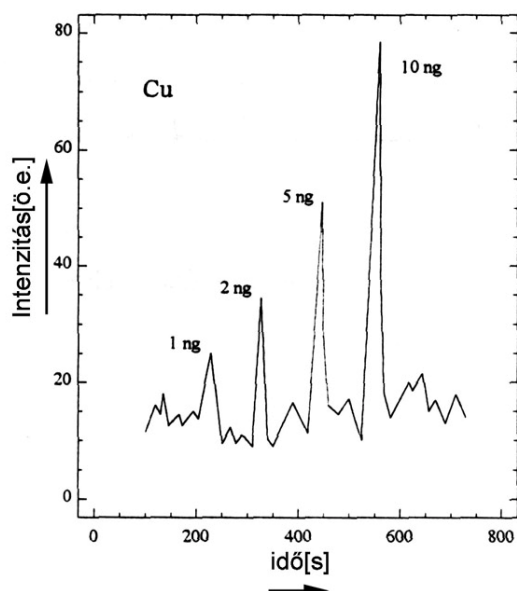
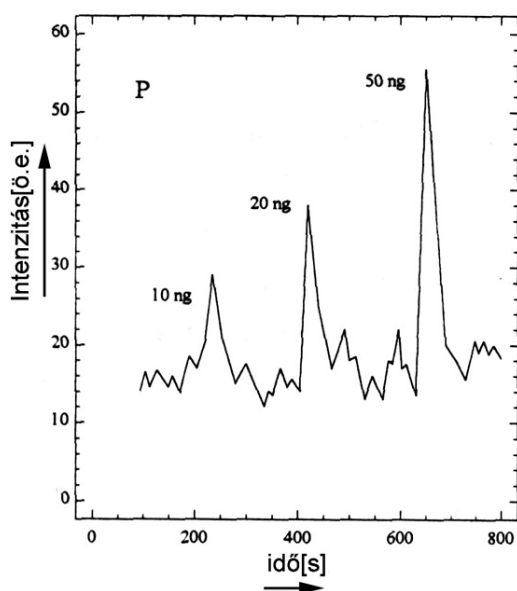
31. ábra A külső ellenállás fűtésű (a) és a radiatív fűtésű (b) deszolvatálás hatása a jelképződésre toroidális argon-MIP-NHP rendszerben

Az NHP-oldatfelvétel = 1 ml min^{-1} (20 MPa), injektált térfogat 20 μl ;
Elemzővonal: Cu I 327,4 nm; Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 5 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 3 \text{ mm}$), $P_{\text{bemenő}} = 68 \text{ W}$, $P_{\text{visszavert}} = 6 \text{ W}$, $VG = 0,4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon. Spektrométer: AAS 1N



32. ábra A réz (Cu I 327,4 nm) analitikai görbéi egyszeres ködkamra és külső fűtésű deszolvatálás alkalmazásakor különböző plazma gázok és torch kombinációk esetén

- Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 5 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 3 \text{ mm}$), $VG = 0,15 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium, $P_{\text{bemenő}} = 65 \text{ W}$, $P_{\text{visszavert}} = 30 \text{ W}$.
- Alumínium-oxid-kerámia kettős torch (lásd: 10. táblázat), $PG = 0,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium, $VG = 0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium, $P_{\text{bemenő}} = 65 \text{ W}$, $P_{\text{visszavert}} = 35 \text{ W}$.
- Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 5 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{belső}} = 3 \text{ mm}$), $VG = 0,8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon, $P_{\text{bemenő}} = 65 \text{ W}$, $P_{\text{visszavert}} = 3 \text{ W}$



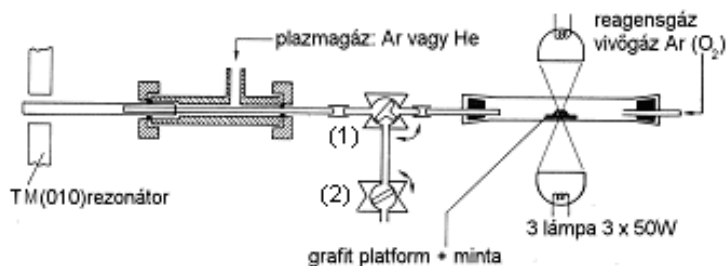
33. ábra Jelképződés toroidális argon-MIP-NHP rendszerben egyszeres ködkamra radiatív fűtésű deszolvatálás mellett

Spektrométer: Jobin-Yvon JY 24. Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 5 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 3 \text{ mm}$), $VG = 0,3 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ $P_{\text{bemenő}} = 84 \text{ W}$, $P_{\text{visszavert}} = 13 \text{ W}$.
NHP-oldatfelvétel 1 ml min^{-1} (20 MPa), Injektált térfogat: 20 μl

Az NHP-mintabeviteli módszer kifejlesztésével kapcsolatos eredményeket a [215] közleményem tartalmazza.

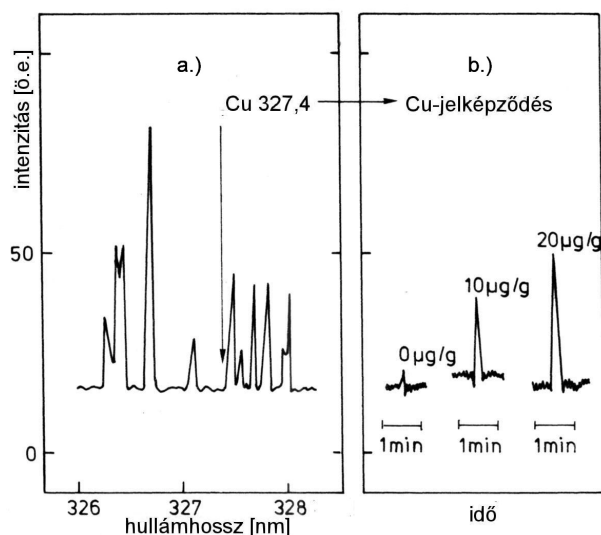
4.4.3. Szilárd minták betáplálása mikrohamvasztásos módszer alkalmazásával [54]

Éghető anyagokból a könnyen párolgó elemek FAAS meghatározására Berndt [54] mikrohamvasztásos mintabetáplálási módszert dolgozott ki. A módszer azon alapult, hogy a mintát oxigént tartalmazó (5-10 V/V%) argon áramban gyors felhevítéssel elégette. Az égés alatt az illékony elemek és vegyületek a füstgázokba jutnak, s az Ar/O₂ gázelegy feleslegével az AAS lángba továbbíthatók. A gyors felhevítést nagy teljesítményű halogénlámpák sugárzásának a mintára történt rövid idejű fókuszálásával valósította meg. Módszerével néhány könnyen párolgó elemet (Cd, Pb) mikromennyiségű biológiai mintákból 0,1-2 µg·g⁻¹ kimutatási határral tudott meghatározni. E biológiai minták közvetlen betáplálására alkalmas módszert alkalmaztuk a MIP-be történő mintabevitelre.



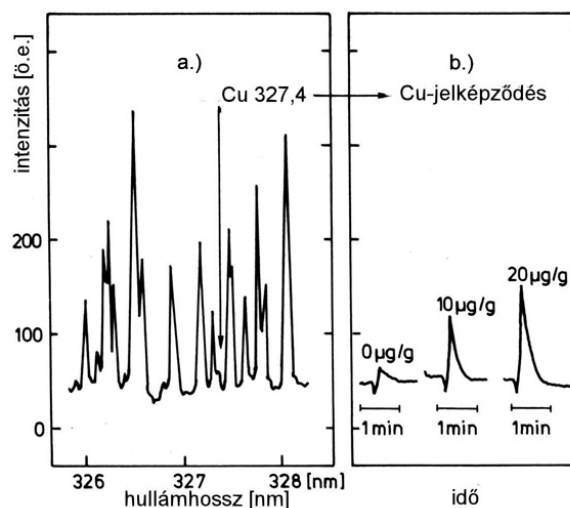
34. ábra Szilárd minták mikrohamvasztására szolgáló berendezés és szétszedhető kettős MIP-torch összekapcsolása

A hamvasztó cella méreteit, a bemérhető mintamennyiséget, az alkalmazható vivő-oxidáló gázáramot a toroidális-argon-MIP és a diffúz henger-szimmetriájú hélium-MIP fenntartási határai korlátozták. A kifejlesztett berendezés vázlatát a 34. ábra mutatja. A 20 cm hosszú és 20 mm átmérőjű kvarc csőből készült hamvasztó cellában elhelyezett grafit platformra (RW-0 grafit, 10x8x1,5 mm) mértük be a mintát. A platformra három, egyenként 50 W teljesítményű infravörös halogénizzó sugárzása fókuszálható. A kisugárzott teljesítmény a lámpákra adott feszültség nagyságával szabályozható. A platform behelyezése és a cellának a vivő-reagens-gázzal történő átöblítése (10-20 s) alatt az (1) és (2) szelep a szétszedhető kettős torchot elválasztja a hamvasztó cellától. Ezt követően az (1) szelepet a torch belső csőve irányába megnyitjuk és a (2) szelepet fokozatosan elzárjuk. Ily módon a vivő-reagens gáz nagyobb nyomás ingadozás nélkül hozzáadható a plazmafenntartó-gázáramhoz. Rövid ideig tartó kisteljesítményű előfűtés után, a három lámpára 5 s ideig összesen 100 W teljesítményt kapcsolva a hamvasztás megindítható. Az anyag égése során keletkező hő szintén segíti az analit párolgását. Az égési gázok hozzáadása a plazma gázhoz ez esetben is (akárcsak a grafitkemencés párologtatás esetén) 8-10 cm távolságban a rezonátorba való belépés előtt történik. Az alkalmazott vivőgáz áramok és a bemért mintamennyiség függvényében a különböző elemek 10-40 s időtartamú tranziens emissziós jeleket szolgáltatnak (35. és 36. ábra). A detektáláshoz Czerny-Turner monokromátort használtam fotoelektron-sokszorozó detektorral és vonalíró regisztrálóval. A jelképződés optimalizálásához és a kalibráláshoz szintetikus szilárd mintákat használtunk. Nagy tisztaságú, fordított fázisú acetil-cellulózra, hexametilén-ditiokarbamát (HMDC) komplex formájában kötöttük meg a különböző fémeket a Burba által leírt dúsítási módszer szerint [89, 525].



35. ábra Jelképződés toroidális argon-MIP-ben mikrohamvasztásos mintabevitel esetén

- A toroidális argon-MIP háttérszínképe a Cu 327,4 nm vonal közelében.
- A Cu 327,4 nm vonal hullámhosszán mért transziens jelek 0,5 mg Cu-HMDC-cellulóz minta hamvasztásakor. Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 7$ mm; $\varnothing_{\text{belső}} = 5$ mm), $PG=0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon, $VG=0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon (oxigén=8(V/V)%); $P_{\text{bemenő}}=130 \text{ W}$.



36. ábra Jelképződés diffúz henger alakú hélium-MIP-ben mikrohamvasztásos mintabevitel esetén

- A hélium-MIP háttérszínképe a Cu 327,4 nm színképvonal közelében.
- A Cu 327,4 nm vonal hullámhosszán mért transziens jelek 0,5 mg Cu-HMDC-cellulóz minta hamvasztásakor. Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 7$ mm; $\varnothing_{\text{belső}} = 5$ mm), $PG=0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium, $VG=0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon (oxigén=8(V/V)%); $P_{\text{bemenő}}=160 \text{ W}$.

Tapasztalataink szerint az oxigén reagengáz hozzáadása az argon vivőgázhoz nem zavarja meg a toroidális argon-MIP stabilitását, s a 10. táblázatban (4.2. fejezet) megadott működési paraméterekkel a toroidális forma fenntartható. Ezzel szemben az argon / oxigén , vivőgáz/reagengáz bevezetése a diffúz hélium-MIP szimmetriáját torzíttja: a kisülés maximális sugárzási intenzitású centruma eltolódik a kisülési cső fala felé (37. ábra). A viszonylag nagy anyagáram-terhelés miatt, e mintabetáplálási módszernél a lehető legnagyobb kisülési csőméretet alkalmaztuk ($\varnothing_{\text{külső}} = 7$ mm, $\varnothing_{\text{belső}} = 5$ mm), amellyel még a toroidális argon-MIP, illetve a diffúz hengerszimmetriájú hélium-MIP fenntartható. Az oxigén reagengáz-komponens koncentrációjának növelése egyrészt előnyös a minta tökéletes égése szempontjából, másrészt erősen eltorzíttja a plazma szimmetriáját. Egyszerű sztöchiometriai megfontolások alapján kiszámítható, hogy 0,5-1,5 mg szerves anyag tökéletes elégetéséhez $0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon/oxigén vivőgáz/reagengáz áram:

- 8 (V/V)% oxigéntartalom mellett 12 s,
- 30 (V/V)% oxigéntartalom mellett 3,5 s alatt szállít elegendő oxigént a cellába.

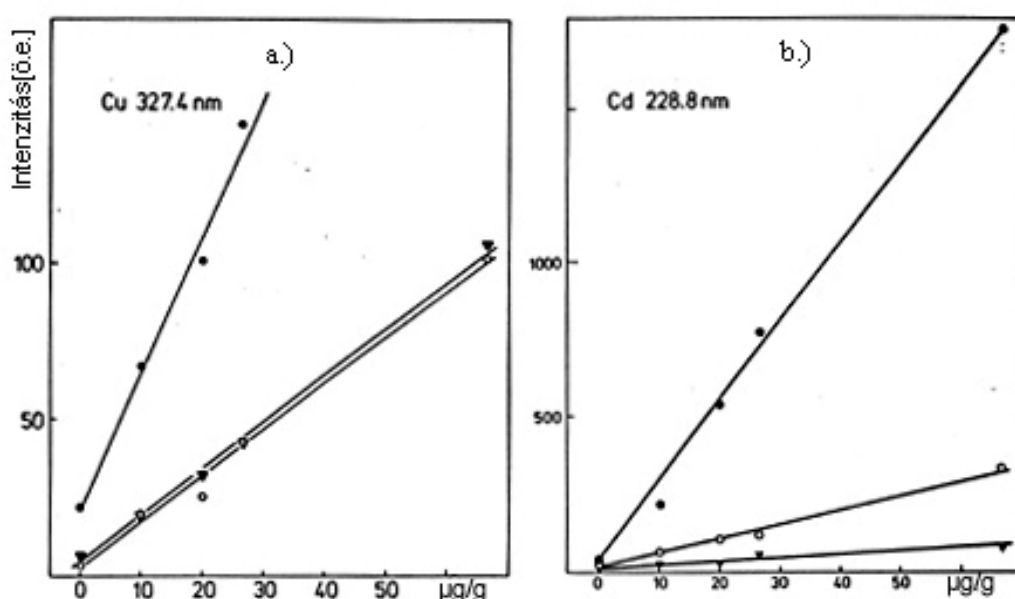


37. ábra A belépő résre leképzett plazma formák különböző plazma gáz/vivőgáz/reagengáz kombinációk esetén.

- $PG=0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon; $VG=0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon(oxigén=8(V/V)%); $P_{\text{bemenő}}=120 \text{ W}$
- $PG=0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon; $VG=0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon(oxigén=8(V/V)%); $P_{\text{bemenő}}=130 \text{ W}$
- $PG=0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium; $VG=0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$; $P_{\text{bemenő}}=160 \text{ W}$.
- $PG=0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium; $VG=0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon(oxigén=8(V/V)%); $P_{\text{bemenő}}=160 \text{ W}$

A jelképződés gyorsítása szempontjából tehát a magasabb oxigén koncentráció alkalmazása előnyös. Ez azonban csak a toroidális argon-MIP esetében volt megvalósítható a kisülés geometriájának eltorzulása nélkül. Hélium-MIP esetében már a kisebb (8 V/V%)

oxigéntartalom mellett is jelentősen eltorzult a kisülés szimmetriája. A jelképződés azonban még ez utóbbi esetben is elfogadható stabilitást mutatott (36.ábra). Ilyen körülmények között a különböző plazmagáz-vivőgáz/reagensgáz kombinációk esetén a különböző elemek tranziens intenzitás jelei arányosak a bemért összes mintatömeggel, 2 mg bemérés felett ez arányosság megszűnik. Optimális a 0,5 mg szervesanyag bemérése, ez esetben az égési sebesség legjobban illeszthető a vivőgázáramhoz. Az optimális 0,5 mg mintamennyiséget bemérve, a különböző fémkoncentrációjú cellulóz-HMDC szintetikus mintákkal a módszer szintén kalibrálható. Az analitikai érzékenység különböző plazmagáz-vivőgáz/reagensgáz kombinációk esetén a 38. ábra alapján összevethető. Látható, hogy a hélium plazmagáz esetén az elérhető analitikai érzékenység nagyobb, mint a toroidális argon-MIP esetében. A hélium-MIP esetében azonban nagyobbak a zavaró hatások, s a korlátozott vivőgáz sebesség miatt a jelképződés elhúzódik s a plazma szimmetriájának eltorzulása miatt a mérés reprodukálhatósága sem kielégítő. A toroidális argon-MIP esetében a vivőgázban a 8 (V/V)% oxigén tartalom elegendő a kielégítő sebességű jelképződéshez, s a vivőgáz/reagensgáz összesített sebessége illékonyabb elemek (pl. Cd) esetében nagyobb hatással van az érzékenységre, mint az oxigéntartalom.



38. ábra A réz (a) és kadmium (b) analitikai görbéi 0,5 mg fém-HMDC-cellulóz minta hamvasztásos mintabevele esetén

Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 7 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 5 \text{ mm}$).

(●) PG= $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium; VG= $0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon (oxigén= 8 (V/V)%); $P_{\text{bemenő}} = 160 \text{ W}$.

(○) PG= $0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon; VG= $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon (oxigén= 8 (V/V)%); $P_{\text{bemenő}} = 130 \text{ W}$.

(▼) PG= $0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon; VG= $0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon (oxigén= 30 (V/V)%); $P_{\text{bemenő}} = 120 \text{ W}$.

A mikrohamvasztásos mintabevitel és más mintabeviteli módok teljesíróképességének összehasonlítása a [202] publikációmban található.

4.5. A MIP-OES CÉLOKRA ALKALMAZOTT ÉS KIFEJLESZTETT SZÍNKÉPDETEKTÁLÓ ÉS ADATFELDOLGOZÓ RENDSZEREK

A MIP-OES változatos analitikai alkalmazási módjai változatos követelményeket jelentenek a színeképdetektálás és jelfeldolgozás szempontjából. A MIP-AES, mint minden emissziós módszer, elvi és gyakorlati lehetőséget kínál szimultán többelemes meghatározásokra., amelyekhez célszerű lenne a sokcsatornás polikromátor- rendszerű spekrométerek használata. A különböző elemek meghatározásának optimális körülményei azonban nagymértékben különböznek, s ezért a MIP legfontosabb alkalmazási területe az elemspecifikus detektálás, amelyhez inkább a flexibilis, szekvens monokromátoros detektáló rendszerek illenek. Molekuláris emisszió detektálása esetén, vagy zavaró hatások felderítésekor (háttér, vonalkoincidencia) szükséges lehet egy-egy szűkebb, változtatható helyzetű, 2-10 nm szélességű

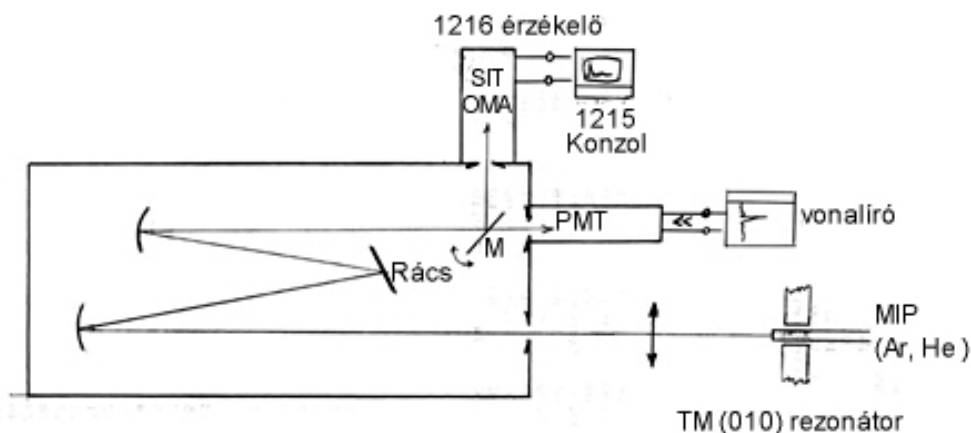
hullámhosszablak folyamatos szimultán figyelésére alkalmas detektor alkalmazása. Plazmadiagnosztikai méréseknél emelett szükség van kétdimenziós felbontású képalkotó típusú detektor alkalmazására, hogy a plazma különböző helyeiről érkező sugárzást szélesebb hullámhossz tartományban egyidejűleg detektálhassuk. További követelményt jelent az injektálós, a kromatográfiás és az elektrotermikus mintabeviteli módok alkalmazásakor tranziens és kromatográfiás jelfeldolgozásra képes érzékelő rendszerek kialakítása. E sokféle követelménynek egyidejűleg megfelelő spektrométer-rendszer kiépítése rendkívül költséges, s a kutatásaim során nem is volt lehetőségem a teljes rendszer megvalósítására. Minden esetben törekedtem azonban az adott analitikai feladatnak legjobban megfelelő detektáló rendszerek kialakítására. E célból többféle megoldást alkalmaztam:

- a) A MIP sugárforrást kvarcszál optikával csatoltam meglévő, más célokra gyártott spektrométerekhez azok átalakítása nélkül. Ez esetben a berendezés adottságai (monokromátor, polikromátor, jelfeldolgozó rendszer) meghatározták az alkalmazás módját, lehetőségeit és korlátait.
- b) Meglévő monokromátorokat, spektrométereket, spektrográfokat átalakítottam, illetve kiegészítettem detektorokkal (SIT-vidikon, CCD, fotoelektron-sokszorozó), adatrögzítőkkel (vonalíró, PC) és jelfeldolgozó szoftverekkel. Ez utóbbi esetben saját szoftver fejlesztésre is szükség volt.

Az alkalmazott rendszerek ismertetésében időrendi sorrendet követek. MIP-AES kutatásaimat Dortmundban az Institut für Spektrochemie-ben kezdtem, ahol lehetőségem volt egy nagy felbontású monokromátorra alapozva, többcélú detektálórendszer kiépítésére, amely alkalmas volt választható hullámhosszon fotoelektron-sokszorozós detektálással időben változó jelek analóg rögzítésére, illetve SIT-vidikon detektorral 8,5 nm szélességű ablak kétdimenziós (hullámhossz és résmagasság) szerinti figyelésére. Ezt követően a MIP-OES hazai megvalósítása során, a választott analitikai feladatoknak megfelelő eszközök alkalmazására és kiépítésére törekedtem. Az egyszerűbb megoldásoktól haladtam az összetett fejlesztések irányába. Ezért először meglévő készülékek kvarcszál-optikai csatolását alkalmaztam, később építettem ki a különböző detektor adaptereket és munkatársaimmal jelfeldolgozó szoftvereket fejlesztettem ki, az analóg adatrögzítésről fokozatosan áttérve a digitális PC alapú adatkezelésre és jelfeldolgozásra.

4.5.1. Kombinált monokromátor-képalkotó detektor

A berendezés működési vázlatát a 39. ábra mutatja. A monokromátor kilépő rése elé befordítható tükörrel a felbontott nyaláb a SIT-OMA érzékelőre vetíthető. Így a kétféle detektálási mód alternatív módon használható. A berendezést plazmadiagnosztikai mérésekhez, továbbá grafitkemencés termikus párologtatásos, mikrohamvasztásos, pneumatikus porlasztásos és thermospray mintabevitel esetén használtam. A vonalíróval rögzített időben változó jeleket csúcsmagasság méréssel értékeltem.



39. ábra Képalkotó-detektorral kiegészített monokromátor MIP-AES mérésekhez

A fotoelektron-sokszorozó, illetve a SIT-OMA detektor alternatív módon az M tükör átbillentésével használható

Fontosabb készülék paraméterek:

Czerny-Turner monokromátor: fókusztávolság 1m, 58x58 mm méretű holografikus ráccsal (1800 vonás/mm). A reciprok lineáris diszperzió 1. rendben: 0,68 nm/mm. Belépő rés: 20 μ m széles, 10 mm magas. Kilépő rés: 25 μ m széles. Felbontóképesség: 2,9 pm. Fotoelektron-sokszorozó: EMI 9789 QA. **Regisztráló vonalíró:** Linseis, skálaátfutási idő < 0,3 s.

SIT-vidikon érzékelő rendszer: OMA 2 (Princeton Applied Research), 1215 konzol, 1216 detektor (12,5x12,5 mm, 500x500 csatorna), detektor-felbontóképesség: 20 pm, hullámhosszablak szélessége: 8,5 nm.

4.5.2. Monokromátorok kvarcszál- optikai csatolása MIP-sugárforráshoz

Kvarcszál optikai kábellel az alábbi monokromátor-típusú spektrométereket csatoltam MIP-sugárforrásokhoz.

a.) Zeiss AAS 1N atomabszorpciós spektrométer, emissziós üzemmódban. Az optikai kábel segítségével a MIP- kisülés végablakos képét az üregkatódámpa katódüregeinek optikai helyére képeztem le a láng helyén (lásd: 29. a. és b. ábra, 4.4.2.4. fejezet)

Rács: 1300 vonás/mm, 54x54 mm. Felbontóképesség: 4,3 pm. Lineáris diszperzió: 1,5 nm/mm.

Kilépőrés: 0,04-2 mm. Sáv szélesség: 0,06-3 nm. Adatrögzítés: Radelkis OH 850 kompenzációs vonalíróval. E berendezést N_2 -gázfejlesztéses mintabevitelnél összes nitrogén meghatározáshoz és nagy nyomású hidraulikus porlasztásos mintabevitel esetén oldatos elemzésekhez alkalmaztam.

b.) Jobin Yvon JY 24 ICP-atomemissziós spektrométer

A MIP-kisülés képét az ICP-plazmafáklya megfigyelési pontja helyére képeztem le (lásd: 29. c. ábra, 4.4.2.4. fejezet). A kiválasztott analitikai vonal hullámhosszán az időben változó jeleket 3s integrálási idővel követtem. A jeleket szoftver úton tároltam, a kiértékelést csúcsmagassághoz tartozó beütésszám leolvasása alapján végeztem. A készülék saját szoftvere nem volt alkalmas tranziens jelfeldolgozásra. Rács: 3600 vonás/mm holográfiás rács. Fókusztávolság: 640 mm. Felbontóképesség: 0,013 nm, lineáris diszperzió: 0,40 nm/mm. A nitrogénöblítéses monokromátor a 175-500 nm tartomány gyors letapogatását teszi lehetővé. A berendezést nagy nyomású hidraulikus porlasztásos mintabevitel esetén oldatos elemzésekhez használtam.

4.5.3. A nitrogén (N_2) molekuláris emissziójának mérésére alkalmazott spektrométerek

4.5.3.1. ISONITROMAT-spektrométer

A különböző izotópösszetételű N_2 -molekulák által emittált, néhány tízed nm hullámhossz eltolódást mutató molekula sávfejek egyidejű mérésére a STATRON-ZEISS gyártmányú (NDK, 1978) ISONITROMAT spektrométer részét hasznosítottam (lásd: 16. ábra, 4.4.1.1. fejezet). A berendezés SPM-1 kőso-prizmás monokromátort tartalmaz, 60 Hz frekvenciával rezgő kilépő réssel. Ezáltal mintegy 3 nm szélességű hullámhosszablak figyelhető folyamatosan. A belépő és kilépő rés szélessége egyaránt 40 μm , a megfelelő sáv szélesség $\sim 0,12$ nm. A méréshez nem szükséges a forgási szerkezet feloldása. Leggyakrabban a 297-299 nm tartományba eső N_2 -sávfeje vonalakat mértem. A letapogatott hullámhossztartományban a mérés szempontjából érdekes sávfej- és háttér hullámhosszakat elektronikus kapuk segítségével lehet kimetszeni. A folyamatosan regisztrált adatokat PCL-DAS szoftver segítségével számítógépen tároltuk és dolgoztuk fel. Az injektálásos mintabevitelnek megfelelő tranziens jeleket csúcsmagasság mérés alapján értékeltem ki.

4.5.3.2. PGS-2 rácsspektrográf CCD-detektorral ellátva

A mechanikus letapogatású ISONITROMAT rendszer kiváltására, saját fejlesztésű CCD-detektor adaptert építettünk PGS-2 síkrácsspektrográfhoz. A PGS-2 berendezésben 100 mm széles, 1302 vonás/mm mechanikus osztású rácsot használtunk, 1. rendben. A lineáris diszperzió 0,36 nm/mm, a felbontóképesség 2,3 pm (a fókusz síkban megfelel 6,4 μm -nek). A fókusz síkban helyeztük el a SONY IL X 505 A típusú vonalkód leolvasó berendezéshez készült CCD-detektor érzékelőjét, amely 2592 fotodiódát tartalmaz (pixel méret 11 μm x 11 μm). A detektor egyidejűleg mintegy 10 nm szélességű hullámhosszablak figyelését teszi lehetővé. Sajnos az üveg fedőlemezrel védett érzékelő 300 nm hullámhossz alatt nem használható, s így a segítségével a 297-299 nm tartományba eső N_2 -sávfejeket nem tudtuk detektálni. A CCD detektor jeleit MULTILAB-711 S analóg-digitál jel-átalakító kártyán keresztül juttatuk számítógépre. A pixelek kiolvasása sorban történik, a teljes pixelszám kiolvasásának ideje határozza meg az érzékelő legrövidebb integrálási idejét (8 s). Időben változó jelek mérésakor keletkező két dimenziós adatahalmaz (az intenzitás értékek változása idő és hullámhossz szerint) értékeléséhez saját programot fejlesztettünk ki. A program képes hullámhossz vagy idő szerinti metszeteket készíteni az adatahalmazból, a tranziens jeleket grafikusán megjeleníteni, több metszetet egymásra vetítve megjeleníteni, és ezekkel műveleteket végezni (kivonás, összeadás csúcs alatti terület integrálása), továbbá képes adatokat exportálni más programok számára. Így például az adatahalmazból szoftver úton végezhető az intenzitásjelek háttér- és vakérték korrekciója, továbbá a zavaró vonalak (pl. struktúrált háttér) korrekciója [159]. A programot eddig a gázfejlesztési mintabevitelre alapozott MIP-OES nitrogén izotópanalízishez alkalmaztuk, de más, egy- és többelemes tranziens jelfeldolgozást igénylő meghatározáshoz is alkalmazható.

4.5.4. Spectrametrics, SMI-III Y-plazma-spektrométer alkalmazása MIP-sugárforrásokhoz

Az egyenáramú Y-ívplazma-sugárforrással egybeépített nagyfelbontású echelle-spektrométer polikromátor és monokromátor üzemmódban is használható, s forgó kvarclemez háttérkorrekciót is lehetővé tesz. A TM (010) rezonátort az Y-plazma sugárforrás helyére közvetlenül úgy szereltük fel, hogy a kisülési cső középpontja az Y-plazma megfigyelési pontjának helyére került. A spektrométer saját szoftvere nem tette lehetővé tranziens jelek fogadását és feldolgozását. E célból CCD-detektálásához kifejlesztett szoftvert adaptáltuk a készülékhez, s kifejlesztettünk egy olyan szoftvert, amely képes fogadni a spektrométerből érkező jeleket, képes azok grafikus megjelenítésére (hullámhossz, vagy idő szerint), s képes az

adatok utólagos feldolgozására, tranziens jelek feldolgozására és egyéb műveletek elvégzésére. A berendezést speciációs analízishez alkalmaztuk HPLC-MIP-AES csatolás megoldására [258].

Készülék paraméterek:

Spektrométer optika: módosított Czerny-Turner elrendezés, Echelle ráccsal, 30°-os kvarcprizmás előbontóval. Hullámhossztartomány: 190-800 nm, színeképrendek: 28-118.

Diszperzió / sávszélesség:

hullámhossz	diszperzió	sávszélesség
200 nm	0,061 nm/mm	0,0015 nm
400 nm	0,122 nm/mm	0,0030 nm
800 nm	0,244 nm/mm	0,0060 nm

Detektor: 20 fotoelektron-sokszorozó (polikromátor üzemmódban) fotoelektron-sokszorozó (monokromátor üzemmódban); Hamamatsu R 292, R 374 és R268 típusúak.

Belépő rés: 25, 50, 100, 200, vagy 500 μm szélesség; 100, 200, 300, vagy 500 μm magasság .

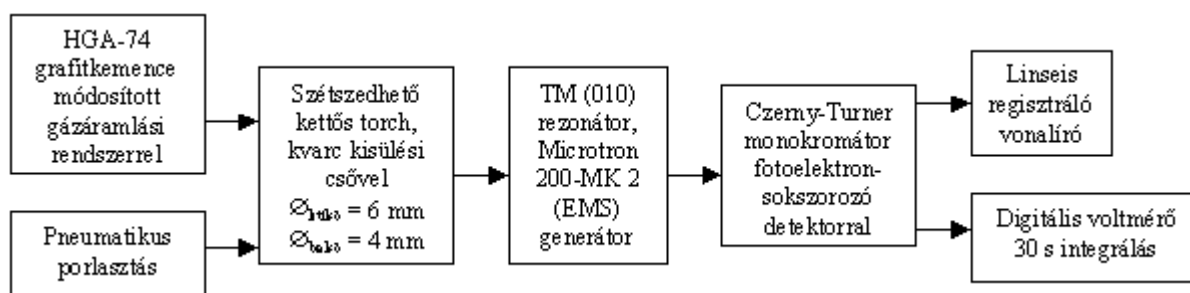
5. MIP-AES ELEMZÉSI ELEMENALITIKAI ÉS SPECIÁCIÓS ANALITIKAI MÓDSZEREK KIDOLGOZÁSA ÉS ALKALMAZÁSA.

5.1. FÉMES ÉS NEMFÉMES ELEMOK MEGHATÁROZÁSA OLDATOKBÓL TOROIDÁLIS ARGON- ÉS DIFFÚZ HÉLIUM- MIP-BEN GRAFITKEMENCÉS ELEKTROTERMISZTERIKUS MINTABEVITEL ALKALMAZÁSÁVAL [202, 203]

A toroidális argon-MIP és a diffúz hengersizmetrikus hélium-MIP sugárforráskénti alkalmazásával elérhető elemanalitikai teljesítőképességet grafitkemencés elektrotermikus párologtatásos mintabevitel alkalmazásával értékeltem, és összehasonlítottam más mintabeviteli módszer (pneumatikus porlasztás), illetve MIP-konfiguráció (fonalas argon-MIP) alkalmazásakor elérhető értékekkel. Megvizsgáltam a könnyen ionizálható elemek által okozott mátrix hatást és csökkentésének lehetőségeit. Értékeltem a biológiai minták (növényi, állati) elemzési lehetőségeit.

A MIP –AES elemzőrendszer összeállítása

Az elemzési módszer kifejlesztésére a 4. fejezetben leírt eszközöket használtam az alábbi összeállításban.



A plazma fenntartáshoz és a mintabetápláláshoz a 4.2., illetve a 4.4.2.1. fejezetekben leírt optimált körülményeket használtam. A detektálást egycsatornás rendszerrel az elemzővonal hullámhosszára beállítva végeztem. Az elemzővonal hullámhosszán folyamatosan regisztráltam a plazma sugárzását, amely a mintabetáplálás hatására tranziens jelet ad. Analitikai jelként a vakérték (alapvonal) levonásával nyert tranziens jel csúcsmagasságát használtam. Pneumatikus porlasztás esetében digitális voltmérőn is rögzítettem a fotoelektron-sokszorozó jelét 30 s integrálási idővel.

A grafitkemence hőmérséklet programja:

- 120 s szárítás 100°C (90 s után vívgáz bevezetése a plazmába és az adagoló nyílás bezárása),
- 6 s párologtatás 2400°C.

Kalibráló oldatok, hiteles anyagminták, mintaelőkészítés:

A MIP-AES teljesítőképességének vizsgálata során a kalibrációhoz a megfelelő elemek sóinak (többnyire nitrátok) 0,01 M salétromsavas oldatát használtam, Merck Titrisol[®] törzsoldatokból hígítva. A foszfor mérésekhez (NH₄)₂HPO₄ oldatot használtam. A grafitkemencébe általában 50 µl oldatot mértem be, ha ettől eltértem azt feltüntettem.

A módszer megbízhatóságának reális mintákkal történő ellenőrzésére az alábbi hiteles biológiai anyagmintákat használtam:

NBS-1577 (A)	bovine liver	(marhamáj)
NBS-1571	orchard leaves	(gyümölcsfa levél)
NBS-1573	tomato leaves	(paradicsom levél)

A biológiai minták feltárása a következőképpen történt:

0,2 g szárazanyagot mértem be teflon főzőpohárba és 10 ml Merck Suprapur cc. HNO₃-at adtam hozzá. Az oldatot homokfürdőn szárazra pároltam, s újabb 10 ml cc. HNO₃-at és 1 ml

perklórsavat adtam hozzá, majd közel szárazra pároltam. Ezután a szilikát maradékok feloldása céljából a növénymintákhoz 1 ml 40%-os hidrogénfluorid oldatot adtam és ismét szárazra pároltam. A mintákat ezt követően 4 ml cc. HNO₃-ban újra oldottam, s egy újabb szárazra párolás után 20 ml 0,1 M HNO₃-ban oldottam fel. A feltárt biológiai minták alkáli fém tartalmát a toroidális argon plazma stabil fenntartása érdekében csökkenteni kellett. E célra a Burba által leírt dúsítási módszert alkalmaztuk [89]. A feltárt oldatok elemzendő elemeit hexametilén-ditiokarbamát (HMDC) komplex formájában fordított fázisú acetil-cellulózon megkötöttük, s az oldatot leszűrtük. Ezt követően 2 M HNO₃ oldattal történő kezeléssel az analit fémionokat a HMDC-cellulózból kioldottuk. Az eljárás részletes leírását a [89, 203] közlemények tartalmazzák. Az alkalmazott elválasztási körülmények mellett a Cu, Fe és Zn esetében kvantitatív visszanyerés érhető el. A 14. táblázat mutatja a feltárt oldatok Na és K koncentrációját az elválasztás előtt és után.

14. táblázat

A feltárt oldatok Na és K koncentrációjának csökkenése a meghatározandó elemek HMDC-cellulóz komplexel történő leválasztása és visszaoldása után [89].

Minta	Na [$\mu\text{g cm}^{-3}$]		K [$\mu\text{g cm}^{-3}$]	
	Eredeti oldatban	Elválasztás után	Eredeti oldatban	Elválasztás után
NBS 1577 (A)	25	0,05	97	0,12
NBS 1571	-	-	147	0,16
NBS 1573	-	-	446	0,14

Kalibráció grafitkemencés párologtatásos mintabevitel esetén

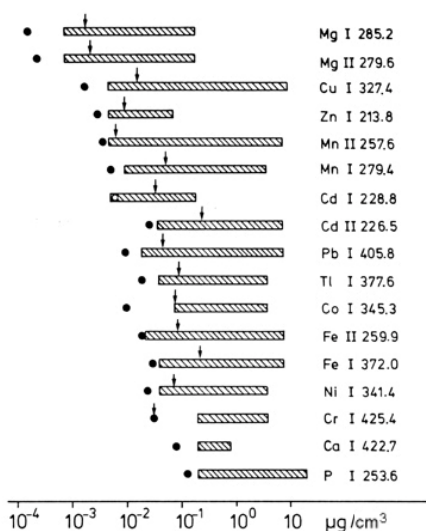
Az analitikai görbéket, egyelemes kalibráló oldatokkal határoztam meg 13 elemre. Minden egyes koncentrációnál öt párhuzamos mérést végeztem. Reális minták elemzésekor csak standard addícióval végzett hitelesítés vezetett megbízható eredményhez. A kimutatási határokat minimálisan tíz vakérték mérésből a 3σ elv alapján számítottam.

Kalibráció pneumatikus porlasztás esetén

A kalibrációt ez esetben is egyelemes oldatokkal végeztem. Mindes egyes kalibráló koncentrációnál három ismételt 30 s tartamú integrálást végeztem. Ez esetben is minimálisan tíz vakérték mérést végeztem, desztillált víz porlasztásával, s a kimutatási határt a 3σ elv alapján számítottam. A grafitkemencés mintabetáplálással történő összehasonlítás céljából a jeleket regisztráló vonalíróval is rögzítettem.

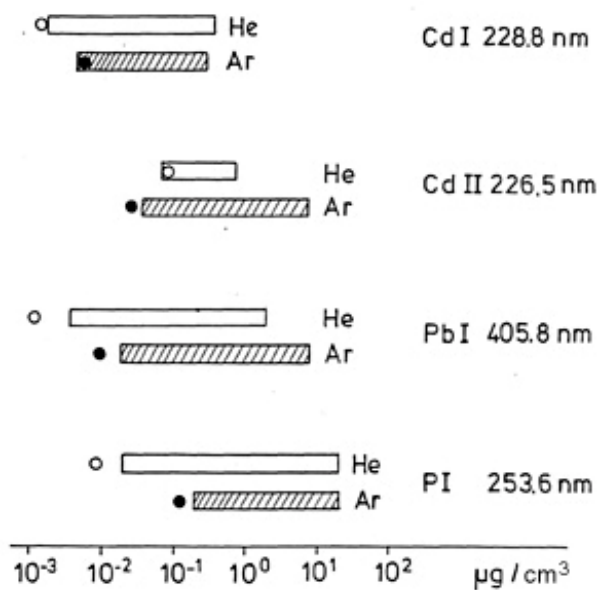
Lineáris dinamikus tartomány, kimutatási határok

A grafitkemencés párologtatásos mintabevitel esetén 13 elemre kapott analitikai görbék lineáris tartománya és a kimutatási határok értéke a 40. ábrán látható. Az ábrán összehasonlítás céljából feltüntettem az Aziz et al. által kapott kimutatási határokat is, melyeket grafitkemencés párologtatásos mintabevitel és fonalas argon-MIP összekapcsolásával értek el [21]. Látható, hogy a toroidális argon- MIP esetében a kimutatási határok 0,5-1 nagyságrenddel kisebbek, mint a fonalas argon-MIP alkalmazásakor kapott értékek. Az is látható, hogy az analitikai görbék kedvező esetben három koncentráció nagyságrenden keresztül lineárisak (41. ábra). Kis koncentrációknál a nagy vakérték (pl. Ca), nagy koncentrációknál az önabszorpció (pl. Zn, Cd) következtében a lineáris tartomány lerövidülhet. A 42. ábrán a toroidális argon-MIP, illetve a diffúz hengerszimmetrikus hélium-MIP segítségével kapott analitikai görbe lineáris tartománya és a kimutatási határok értéke látható, grafitkemencés párologtatásos mintabevitel esetén három elem (Cd, Pb, P) meghatározásakor. A hélium-MIP alkalmazásakor a kimutatási határok 0,5-1 nagyságrenddel kisebbek, mint a toroidális argon-MIP esetében, ez a különbség azonban olyan elemzővonalak esetében nem észlelhető, amelyeknél a hélium-MIP-ben intenzív zavaró háttérsugárzás lép fel (pl. Cd II. 226,5 nm)



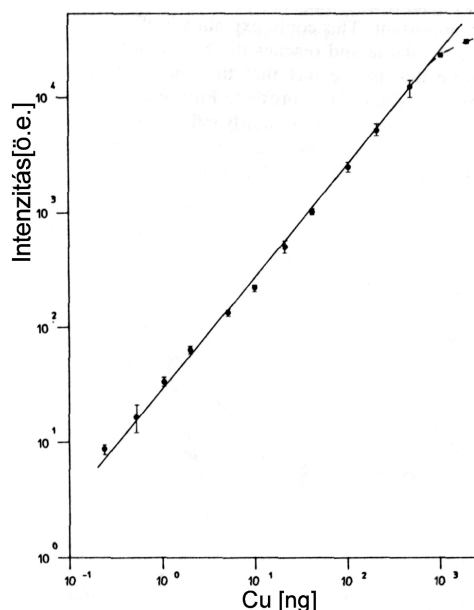
40. ábra Az analitikai görbék lineáris tartománya és a kimutatási határok (●) értéke, amelyeket a grafitkemencés elpárologtatással kapcsolt toroidális argon-MIP esetében kaptunk. A (↓) jelölés ugyanezen elemek esetében fonalas argon-MIP és grafitkemencés mintabetáplálás esetén kapott kimutatási határokat mutatja [21].

Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$), $PG=0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ nedvesített argon, $VG=0,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon, $P_{\text{bemenő}}=75-85 \text{ W}$



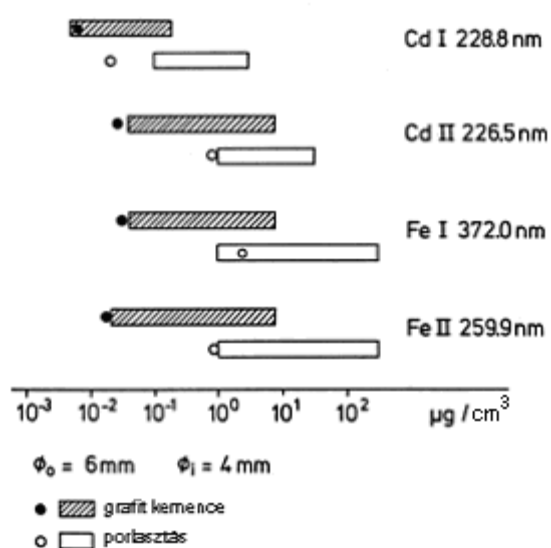
42. ábra A kadmium, az ólom és a foszfor analitikai görbéinek lineáris tartománya és a kimutatási határok értéke (●, ○) grafitkemencés elpárologtatással kapcsolt toroidális argon-MIP, illetve diffúz hengerszimmetrikus hélium-MIP esetében

Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}}=6\text{mm}$; $\varnothing_{\text{belső}}=4\text{mm}$). Argon-MIP: $PG=0,9\text{dm}^3\text{min}^{-1}$, $VG=0,5\text{dm}^3\text{min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}}=75\text{W}$. Hélium-MIP: $PG=0$, $VG=0,4\text{dm}^3\text{min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}}=135\text{W}$



41. ábra A réz meghatározásának analitikai görbéje grafitkemencés párologtatás és toroidális argon-MIP összekapcsolásakor

Elemzővonal: Cu 327,4 nm. Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$), $PG = 0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $VG = 0,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}} = 85 \text{ W}$



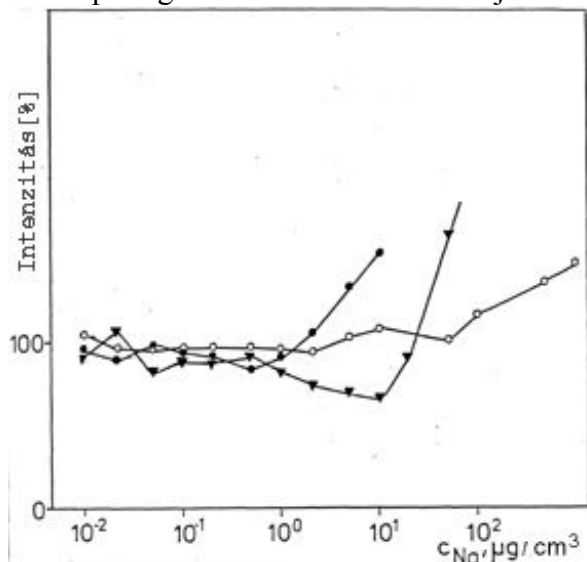
43. ábra A vas és a kadmium atom-, illetve ionvonalán meghatározott analitikai görbék lineáris tartománya és a kimutatási határok értéke (●, ○) toroidális argon-MIP esetében, grafitkemencés párologtatásos mintabevitel, illetve pneumatikus porlasztás esetében

Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$). Grafitkemencés párologtatásakor: $PG = 0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $VG=0,5\text{dm}^3\text{min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}}=75\text{W}$. Pneumatikus porlasztásnál: $PG=0$, $VG=1,2\text{dm}^3\text{min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}}=110\text{W}$

A 43. ábrán a toroidális argon-MIP alkalmazásával kapott analitikai görbék lineáris tartománya és a kimutatási határok (\bullet, \circ) értéke hasonlítható össze grafitkemencés párologtatás, illetve pneumatikus porlasztásos mintabevitel esetén. A két nagyon eltérő párologási sajátosságú elem (Cd és Fe) atom- és ionvonalai segítségével nyert analitikai görbék lineáris tartományának terjedelme jelentősen eltér. A kadmium esetében a lineáris dinamikus tartomány rövidebb, s az atomvonalon az önabszorpció hatása is jelentős. A vas esetében az atom-, ionvonallal végzett kalibráció eredménye lényegében azonos. Ez esetben tehát a kimutatási határ és a lineáris dinamikus tartomány közel két nagyságrendű eltolódása a nagyobb koncentrációk felé jól mutatja, hogy a pneumatikus porlasztással elérhető mintabeviteli határfok is két nagyságrenddel rosszabb, mint a grafitkemencés párologtatás esetén.

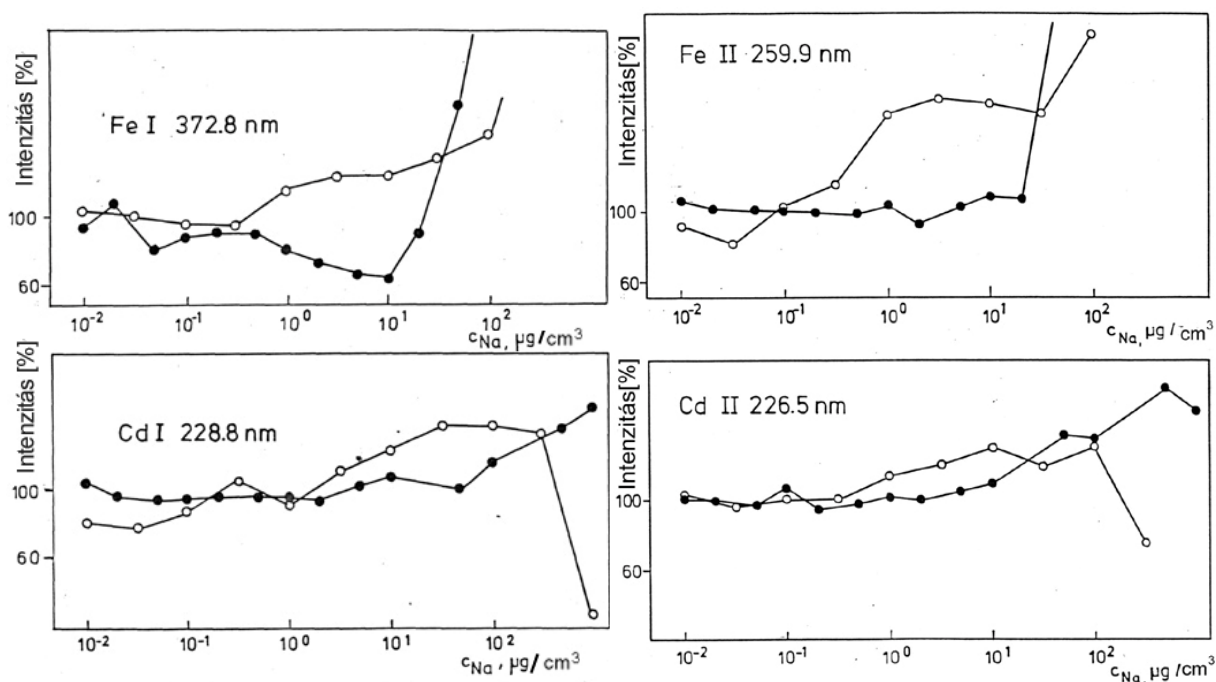
Könnyen ionizálható elemek által okozott mátrix hatás

A könnyen ionizálható elemek jelentős mátrix hatást okoznak a MIP-ben. A jelnövekedésről és csökkenésről egyaránt találhatók adatok. Kollotzek et al. a toroidális argon-MIP esetében azt tapasztalta, hogy cézium hatására analit elemek vonalainak és a háttér sugárzásnak az intenzitása a kisülés közepén megnövekszik, pneumatikus porlasztás esetében a legnagyobb alkáli fém koncentráció, amellyel a toroidális forma még fenntartható $0,7-1 \text{ mg cm}^{-3}$ [279, 281]. I. Long et al. [306] ugyancsak toroidális argon-MIP-ben azt tapasztalták, hogy a Ca elemzővonalának intenzitása 10%-kal növekedett, ha az oldat Na-koncentrációját $100 \mu\text{g cm}^{-3}$ -re növelték. Emellett megfigyelték a Ca vonal intenzitásának csökkenését foszfát ionok jelenlétében. Matousek et al. [315, 316, 317, 318] részletesen tanulmányozták a grafitkemencés párologtatással táplált hélium-MIP-ben a könnyen ionizálható elemek által okozott mátrix hatásokat. Megállapították, hogy a könnyen ionizálható alkáli elemek által okozott jelváltozás (többnyire növekedés, de néhány esetben csökkenést is tapasztaltak) függ az alkáli elem ionizációs potenciáljától és koncentrációjától is. Az ionvonalak általában érzékenyebbek az alkáli elemek hatására, mint az atomvonalak. Az alkáli elemek betáplálásakor jelentősen megváltozik a MIP impedanciája, s ez erősen befolyásolja a kisülés stabilitását, megnő a reflektált teljesítmény. Megállapításaik szerint az alkáli elemek által okozott mátrixhatás meglehetősen összetett: a megnövekedett elektronütközéses gerjesztés, ambipoláris diffúzió és sugárzásos energiaátadás a MIP plazmán belül egyaránt szerepet játszik, de az atomizálón és a plazmán belüli párologási hatások szintén hozzájárulnak.



44. ábra Nátrium hozzáadásának hatása a Cd, az Fe és a P színképvonalainak intenzitására toroidális argon-MIP-ben grafitkemencés párologtatásos mintabevitel esetén

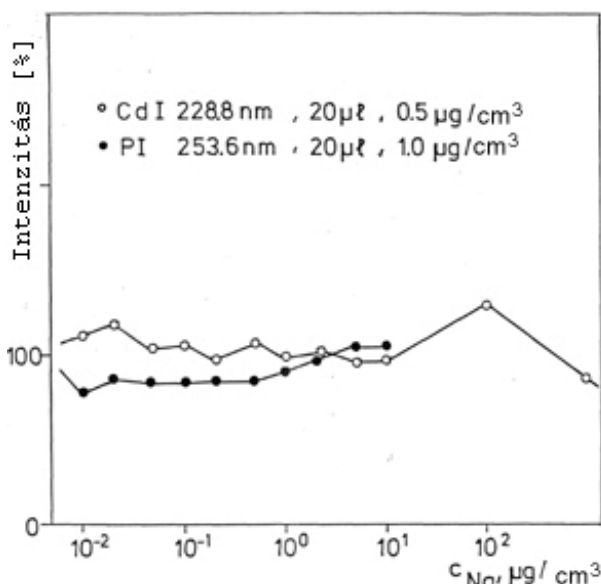
Elemzővonalak: Cd I 228,8nm(\circ), Fe I 372,0nm(\blacktriangledown), P I 253,6nm(\bullet). Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}}=6\text{mm}$; $\varnothing_{\text{belső}}=4\text{mm}$). PG= $0,9\text{dm}^3\text{min}^{-1}$, VG= $0,5\text{dm}^3\text{min}^{-1}$, P_{bemenő}=75W. Bemérés: 20 μl Cd ($0,5\mu\text{g ml}^{-1}$), Fe ($2\mu\text{g ml}^{-1}$), P ($5\mu\text{g ml}^{-1}$).



45. ábra A nátrium hozzáadásának hatása a kadmium és a vas atom-, illetve ionvonalainak intenzitására toroidális argon-MIP-ben pneumatikus porlasztás, illetve grafitkemencés porlasztás esetében

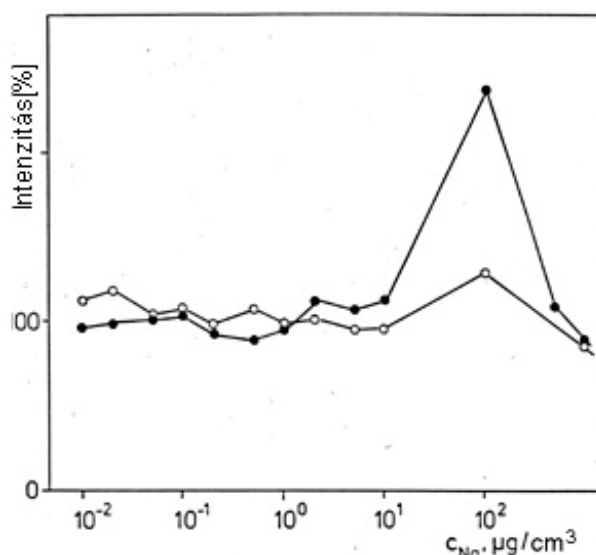
Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}}=6\text{mm}$; $\varnothing_{\text{belső}}=4\text{mm}$). Pneumatikus porlasztáskor (o): $VG=1,2\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}}=110\text{W}$. Grafitkemencés párologtatáskor (•): $PG=0,9\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$, $VG=0,5\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}}=75\text{W}$

Jelen vizsgálataim elsősorban az általam kidolgozott módszerek gyakorlati alkalmazási korlátainak feltárására irányultak. A biológiai mintákban gyakori mátrix összetevő nátrium és kalcium hatásaival foglalkoztam. A mátrix elemek hozzáadását az analit elemek kalibrációs koncentrációitól kiindulva folytattam az egyre nagyobb, a reális mintákra jellemző értékekig, s az analit elemek jelváltozását minden esetben tiszta egyelemes analit oldattal kapott jel százalékos változásával fejeztem ki. A 44. ábrán a Na hozzáadásának hatását mutattam be a toroidális argon-MIP és grafitkemencés párologtatás esetében. Megfigyelhető, hogy a nátrium már igen kis koncentrációban ($1\text{--}10\text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$) igen jelentős jelváltozást okozott. $100\text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$ koncentráció felett a kisülés instabillá vált, a toroidális forma nem volt fenntartható. Látható az is, hogy az analit elem párologási sajátosságai is befolyásolják a mátrix hatást. Így pl. a kadmium nagyobb illékonysága következtében hamarabb eléri plazmát a párologtatás során, mint a nátrium. Emiatt a kadmium jelét kevésbé befolyásolja a nátrium, mint a nehezebben párologó vasét. A foszfor esetében a nátrium erős hatása valószínűleg párologási zavaró hatással is összefüggésben áll. A 45. a. és b. ábrán látható, hogy a vas és a kadmium, atom- és ionvonalainak intenzitása eléggé hasonlóan változik a nátrium mátrix hozzáadásának hatására toroidális argon-MIP alkalmazásakor grafitkemencés párologtatás, illetve pneumatikus porlasztás estében is. A Na eltérő hatása az atom, illetve az ionvonalakra a vas esetében jobban észlelhető, mint a kadmiumnál. Az is látható, hogy pneumatikus porlasztásos mintabevitelnél a nátrium koncentráció növelése általában nagyobb jelnövekedést okoz, mint grafitkemencés párologtatásnál. A 46. ábrán látható, hogy a grafitkemencés mintabetáplálásnál a foszfor és kadmium atomvonalak intenzitását a nátrium mátrix a diffúz hélium-MIP-ben kevésbé befolyásolja, mint a toroidális argon-MIP-ben. A 47. ábrán látható, hogy a hélium-MIP-ben a Cd ionvonal intenzitását a nátrium erősebben befolyásolja, mint a toroidális argon-MIP-ben (lásd még a 45. ábra). A 48. ábrán látható, hogy a grafitkemencés párologtatásos mintabetáplálás esetén mind a toroidális argon-MIP-ben, mind a diffúz hélium-MIP-ben szignifikáns párologási mátrix hatás észlelhető, különösen a foszfor és a kalcium kölcsönhatása kifejezett.



46. ábra A nátrium hozzáadásának hatása a Cd és P atomvonalainak intenzitására diffúz hengerszimmetrikus hélium-MIP-ben grafitkemencés párologtatásos mintabevitel esetében

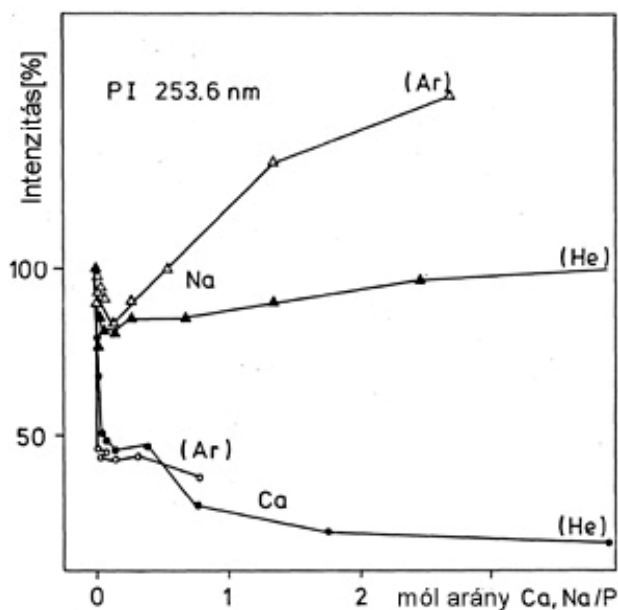
Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$). $VG = 0,4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}} = 135 \text{ W}$.



47. ábra A nátrium hozzáadásának hatása a Cd atom- és ionvonalainak intenzitására diffúz hengerszimmetrikus hélium-MIP-ben grafitkemencés párologtatásos mintabevitel esetében

Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$). $VG = 0,4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}} = 135 \text{ W}$.

(o) Cd I 228,8 nm, (•) Cd II 226,5 nm.



48. ábra A nátrium, illetve a kalcium hozzáadásának hatása a foszfor atomvonal intenzitására toroidális argon-MIP-ben és diffúz hengerszimmetrikus hélium-MIP-ben grafitkemencés párologtatásos mintabevitel esetében

Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$).

Ar: toroidális argon-MIP; $PG = 0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $VG = 0,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}} = 75 \text{ W}$; bemérés 100 ng P; (Δ) Na-adagolás, (o) Ca-adagolás.

He: diffúz hengerszimmetrikus hélium-MIP; $VG = 0,4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}} = 135 \text{ W}$; (\blacktriangle) Na-adagolás; (\bullet) Ca-adagolás

Összegezve a fenti tapasztalatokat elmondható, hogy a toroidális argon-MIP-ben és a diffúz hélium-MIP-ben grafitkemencés párologtatásos mintabetáplálás esetén a nátrium által okozott mátrix hatás csak akkor hanyagolható el, ha a nátrium koncentrációja kisebb $1 \mu\text{g cm}^{-3}$ értéknél. Pneumatikus polasztásos mintabevitelnél viszont már $0,1 \mu\text{g cm}^{-3}$ nátrium koncentráció is jelentős mátrix hatást okozhat. Arra a tapasztalatra is fel kell hívnom a figyelmet, amelyről

más hasonló problémákkal foglalkozó munkákban nem találtam említést. Eszerint egy bizonyos koncentráció elérésekor, a nátrium beépül a kisülési cső falába, s permanens mátrix hatást okoz. Az egyszer ilyen módon elszennyezett kisülési csővel a továbbiakban nem lehet újra visszakapni a mátrixmentes egykomponensű oldatokkal kapott jeleket.

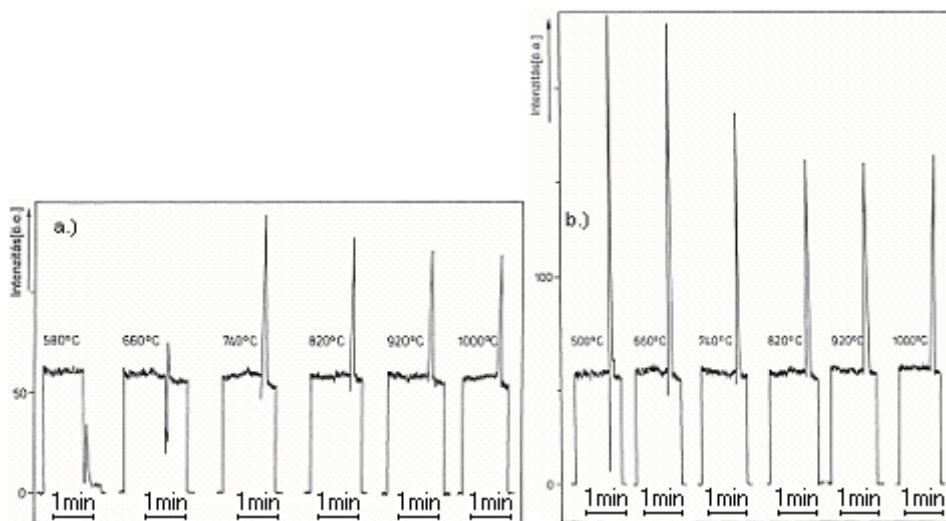
Reális minták elemzése grafitkemencés párologtatásos mintabevitellel táplált toroidális argon-MIP alkalmazásával

A kidolgozott elemzési módszer kifejezetten mikromódszernek tekinthető, s így alkalmazása elsősorban klinikai, biológiai vizsgálatokban célszerű. Ez esetben viszont számítani kell a biológiai mátrixokban mindig jelentős koncentrációban előforduló nátrium, kalcium által okozott mátrix hatásra. A módszer teljesítőképességét az NBS hiteles biológiai anyagmintáival teszteltem. A feltárt oldatokban a nátrium és a kálium koncentrációja olyan nagy volt, hogy még igen kis mennyiség (5 µl) bemérésekor is a toroidális kisülési forma a párologtatás alatt eltorzult. Az alkáli elemek által okozott zavaró hatást először a grafitkemencés atomabszorpciós méréstechnikából átvett termokémiai módszerrel próbáltam csökkenteni [511]. Az alkáli elemek nitrátjai ugyanis lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten bomlanak, mint halogenidjeik, vagy egyéb sóik. A mintához NH_4NO_3 -ot adva hamvasztással az alkálifémek nitrát formában történő bomlását megvalósíthatjuk:

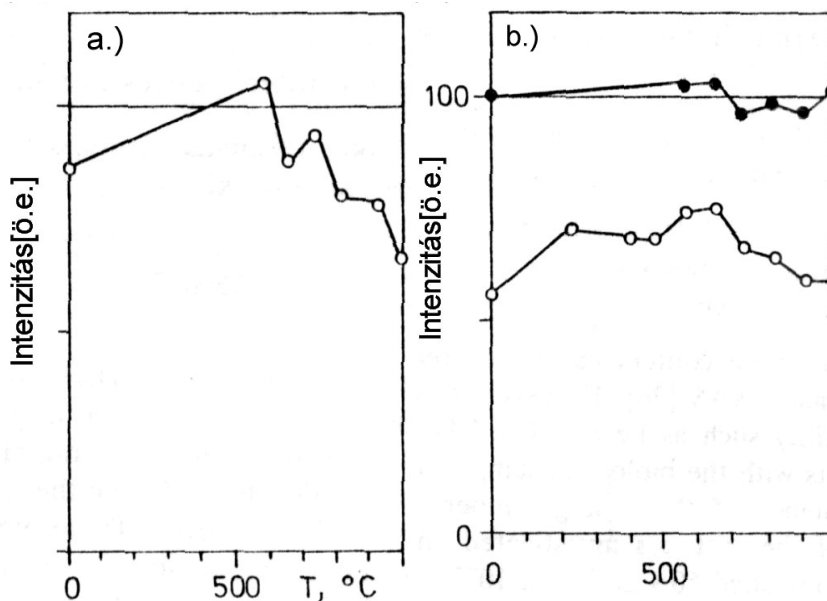


Ez a lehetőség azonban csak az olyan kevésbé illékony analit elemek meghatározásakor használható, mint például a vas, vagy a kobalt. Az adott mintáknál a vas jelképződését vizsgáltam az Fe I 372,8 nm elemzővonalán NH_4NO_3 hozzáadása után végzett termikus előkezelés (hamvasztás) hatására. Ennek megfelelően a hőmérséklet programot a következőképpen módosítottam: 60 s szárítás 100°C -on, 60 s hamvasztás 200-1000°C közötti hőmérsékleten, 60 s stabilizálás 100°C -on (közben a kemence adagolónyílását bezárjuk), 7 s atomizáció 2700°C -on. A toroidális argon-MIP alkalmazásakor végzett hamvasztás eredményeit a 49. ábra szemlélteti. Látható, hogy a nagy nátrium tartalmú minta oldat (NBS-1577 (A) bovine liver) párologtatásakor, a toroidális plazma forma eltorzulása miatt stabil jelképződés 740°C alatti hamvasztás hőmérsékletek esetében nem érhető el. 740°C , vagy ennél magasabb hőmérsékletű hamvasztás után, viszont a toroidális plazma forma fennmaradása mellett, reprodukálható jelképződés érhető el, mivel a fenti termokémiai reakcióval a nátrium koncentráció a párologtatás előtt jelentősen csökkenthető. Az 50. ábra mutatja az NH_4NO_3 reagens hatását a vas 372,8 nm vonalán a jelképződésre nátrium jelenlétében és távollétében, különböző hamvasztási hőmérsékletek mellett. Mivel a fenti egyenlet értelmében 1 µg Na eltávolításához 3,5 µg NH_4NO_3 szükséges, a kemencébe bemért mintaoldathoz 10 µl 0,1M HNO_3 -ban oldott 80 µg NH_4NO_3 reagenst adtam a kellően nagy felesleg biztosítására. A Na eltávolítása ilyen körülmények között igen jó hatásfokú volt. Ezt bizonyította az is, hogy a párologtatási szakaszban gyakorlatilag nem volt észlelhető a nátrium sárga színének megjelenése a plazmában. A termokémiai kezelés tehát nem illékony analit elemek meghatározását lehetővé teszi közvetlenül a biológiai minta feltárt oldatából, de általánosan nem alkalmazható egyéb elemek meghatározására a hamvasztás alatti veszteségek miatt. Ezért az alkáli mátrixot dúsítással egybekötve elválasztottam az analit elemektől, amelyeket HMDC-komplex formájában reverz fázisú cellulózon kötöttem meg, majd onnan salétromsavval eluáltam. A 14. táblázatban közölt adatok szerint a mátrix elválasztás után kapott oldatokban a nátrium és kálium koncentrációja minden esetben kisebb, mint 1 µg cm⁻³. Ezek az oldatok már a kalibráció során alkalmazott egyszerű hőmérséklet programmal elpárologtathatók, s nem befolyásolták lényegesen a kisülés stabilitását. A 15. táblázatban összefoglaltam a réz, a vas és a cink meghatározásának eredményeit. Látható, hogy egyelemes mátrixmentes oldatokkal végzett kalibráció nem vezet

reális minták elemzésekor elfogadható eredményhez. Standard addíciós módszerrel viszont a bizonylatolt értékekkel jó egyezést kaphatunk. Ez utóbbi elemzési eredmények jól egyeznek más független módszerrel (FAAS) végzett meghatározások eredményeivel is. A standard addíciós módszerrel végzett meghatározások relatív standard deviációja (s_c / c) a ± 10 -20% tartományba esik.



49. ábra A jelképződés stabilizálódása toroidális argon-MIP-ben reális minták grafitkemencés elpárologtatásakor NH_4NO_3 hozzáadása mellett végzett hamvasztás (termikus kezelés) hatására (a) NBS-1577 (A) „bovine liver” roncsolat. (b) NBS-1571 „orchard leaves” roncsolat. Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}}=6\text{mm}$; $\varnothing_{\text{belső}}=4\text{mm}$); $\text{PG}=0,9\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$, $\text{VG}=0,5\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$, $\text{P}_{\text{bemenő}}=75\text{ W}$.



50. ábra Az NH_4NO_3 termokémiai reagens hozzáadásának hatása a jelképződésre toroidális argon-MIP-ben nátrium jelenlétében (a) és távollétében (b) különböző hamvasztási hőmérsékletek mellett, grafitkemencés párologtatásos mintabevitel esetében.

Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}}=6\text{mm}$; $\varnothing_{\text{belső}}=4\text{mm}$); $\text{PG}=0,9\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$, $\text{VG}=0,5\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$, $\text{P}_{\text{bemenő}}=75\text{ W}$. (•) NH_4NO_3 hozzáadása nélkül, (○) NH_4NO_3 hozzáadásával.

15. táblázat

A Cu, az Fe és a Zn meghatározásának eredményei hiteles anyagmintákból toroidális argon-MIP és grafitkemencés párologtatásos mintabevitel összekapcsolása esetén. Kisülési cső: kvarc ($\varnothing_{\text{külső}} = 6 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{belső}} = 4 \text{ mm}$); $PG = 0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $VG = 0,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{bemenő}} = 75 \text{ W}$

Hiteles anyagminta	Elem	Koncentráció ($\mu\text{g/g}$)			
		Bizonylatolt	toroidális argon-MIP/GF párologtatás		FAAS meghatározás
			egyelemes hitelesítőgörbe	standard addíció	
Bovine liner NBS-1577 (A)	Cu	193 ± 10	332 ± 15	189 ± 21	194
	Fe	268 ± 8	156 ± 6	322 ± 31	250
	Zn	130 ± 13	75 ± 2	129 ± 14	120
Orchard leaves NBS-1571	Cu	12 ± 1	$14,0 \pm 0,9$	$11,9 \pm 1,8$	11,6
	Fe	300 ± 20	156 ± 2	303 ± 33	322
	Zn	25 ± 3	13 ± 1	28 ± 4	28
Tomato leaves NBS-1573	Cu	11	$14,4 \pm 0,3$	$9,5 \pm 0,7$	10,1
	Fe	690	269 ± 7	650 ± 76	606
	Zn	62	36 ± 2	57 ± 14	57

Következtetések

A toroidális argon-MIP-be történő, illetve a hengersizmetrikus hélium-MIP-be a grafitkemencés termikus párologtatásos mintabevitel határfoka 1,5-2 nagyságrenddel jobb, mint pneumatikus porlasztás esetén. Mátrixmentes, tiszta egyelemes oldatokban a toroidális argon-MIP-ben fémek 1-10 ng cm^{-3} kimutatási határral meghatározhatók. Ezek az értékek megközelítik pneumatikus oldatporlasztásos mintabevitelre alapozott ICP-AES kimutatási képességét. Diffúz hengersizmetrikus hélium-MIP és grafitkemencés párologtatás esetén a kimutatási képesség további egy nagyságrenddel javítható, s nemfémek (például foszfor) esetében is elérhető a 10 ng cm^{-3} kimutatási határ. A módszer közvetlen elemvizsgálatai alkalmazását azonban korlátozza a könnyen ionizálható elemek (alkálifémek és alkáliföldfémek) által okozott mátrixhatás. Reális biológiai minták emiatt csak mátrix elválasztás után elemezhetők megbízhatóan. Önálló analitikai elemvizsgálatai módszerként a MIP-AES ezért ebben a formában is csak különleges feladatokban versenyképes az ICP-AES-el. Ilyen feladatok a különböző mikromódszerek alkalmazása (pl. klinikai és élettani vizsgálatok), vagy a mátrix-szegény minták (pl. hólé, esővíz, nagy tisztaságú reagensek stb.) elemzése.

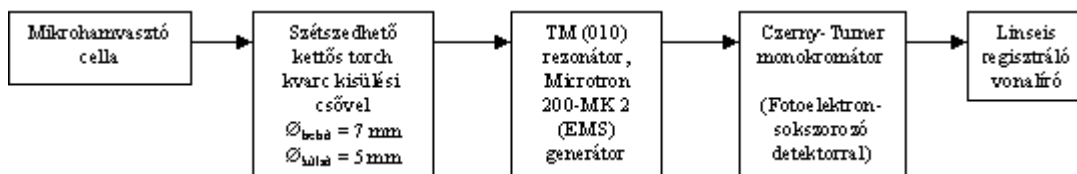
A kifejlesztett elemzési módszerek kalibrálásával, validálásával kapcsolatos részletes adatokat más mintabetáplálási módszerrel (pneumatikus porlasztás), illetve ugyanezen mintabetáplálással ICP-AES detektálás elérhető teljesítőképességgel történő összehasonlítást az 1., 2., 3., 4., 5. függelékben mutatom be. A csatolt mellékletek alapján a kidolgozott MIP-AES módszerek előnyei és korlátai pontosabban körülhatárolhatók. Grafitkemencés párologtatásos mintabevitel esetén a toroidális argon-MIP és a diffúz hengersizmetrikus hélium-MIP segítségével elérhető kimutatási határok számos elem esetében kisebbek, mint az ICP-AES-sel elérhető értékek. Különösen nemfémek (pl. foszfor) esetében, de az ICP-AES meghatározás szempontjából problematikus elemeknél (pl. Pb, Zn, Tl) is szembetűnő a kimutatási határok javulása. Az 5. függelékben az is látható, hogy a reális mintamátrixok hatása a grafitkemencés párologtatásos mintabevitel esetén az ICP-AES és a MIP-AES detektálás esetében egyaránt olyan jelentős, hogy helyes elemzési eredmények csak standard addíciós kalibrációval érhetők el. Az általam kidolgozott MIP-AES módszerek teljesítőképessége számos elem meghatározása esetén meghaladja az ICP-AES meghatározását, s különösen előnyösnek tekinthető a nemfémek meghatározásának lehetősége. Gazdaságosság szempontjából nem elhanyagolható előny, hogy a MIP-AES beruházási és üzemeltetési költsége lényegesen kisebb, mint az ICP-AES-é.

5.2. BIOLÓGIAI MINTÁK ELEMZÉSE MIKROHAMVASZTÁSOS MINTABEVITTELLEL TOROIDÁLIS ARGON-MIP-BEN ILLETVE HENGERSZIMMETRIKUS HÉLIUM-MIP-BEN [202]

Biológiai anyagok feltárás nélküli, közvetlen termikus párologtatásos mintabevitel a sugárforrásba különösen mikromennyiségű minták esetében lehet célszerű. Ily módon elkerülhetők a feltárással kapcsolatos nehézségek és szennyeződési problémák, s a mérés időszükségete is jelentősen csökkenthető. Fonalas argon-MIP kisüléshez Broekaert et al. grafitkemencés elpárologtatásos mintabevitelt alkalmaztak. Maximum 2 mg porított homogenizált biológiai mintából $\mu\text{g g}^{-1}$ alatti kimutatásti határokat érték el Cu, Fe, Mn meghatározásakor [21, 76]. A módszer pontosságát a bemérés pontossága, s az alkáli elemek által okozott mátrixhatás erősen befolyásolta. A kalibrációt csak oldatos standard addícióval lehetett megoldani.

Biológiai minták közvetlen termikus elpárologtatására Berndt egyszerű és gyors mikrohamvasztásos módszert dolgozott ki, amelyet illékony elemek (Cd, Pb) FAAS meghatározására sikerrel alkalmazott [54]. Ólom meghatározásakor $\mu\text{g g}^{-1}$ nagyságrendű kimutatási határt ért el, s a koncentráció mérés relatív standard deviációja mindössze $\pm 3\%$ volt. E mintabeviteli módszert alkalmaztam toroidális argon-MIP-hez, illetve diffúz hengerszimmetrikus hélium-MIP-hez a 4.4.3. fejezetben leírt módon. Az elérhető analitikai teljesítőképességét egy illékony (Cd) és egy kevésbé illékony elem (Cu) meghatározásával értékeltem.

A MIP-AES elemző rendszer összeállítása



A 4.2. fejezetben megadott plazmagáz/vivőgáz (reagensgáz) kombinációkat alkalmaztam a 4.4.3. fejezetben leírt optimalás eredményét figyelembe véve.

“A”: $\text{PG}=0,9\text{dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon; $\text{VG}=0,1\text{dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon ($\text{O}_2=30 \text{ (V/V)\%}$); $P_{\text{bemenő}}=120\text{W}$

“B”: $\text{PG}=0,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon; $\text{VG}=0,2\text{dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon ($\text{O}_2=8 \text{ (V/V)\%}$); $P_{\text{bemenő}}=130\text{W}$

“D”: $\text{PG}=0,2\text{dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium; $\text{VG}=0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon ($\text{O}_2=8 \text{ (V/V)\%}$); $P_{\text{bemenő}}=160\text{W}$

A hamvasztó grafit platformra a szilárd mintát (általában 0,5 mg-ot) mikromérleggel mértem be. A minta behelyezése után a hamvasztó cellát néhány másodpercig átöblítettem a vivőgáz/reagensgáz elegyével, majd 5 s időtartamra a lámpákra 100 W összteljesítményt kapcsolva megindítottam a hamvasztást. Az égéstermék gázokat és aeroszolt a plazmába juttatva 10-40 s időtartamú tranziens jel képződött. Az elemzővonal hullámhosszán a vakértéket folyamatosan regisztráltam, s a mintabetáplálás hatására keletkező tranziens jel alapvonalától számított csúcsmagasságát használtam analitikai jelként.

Kalibráló minták, hiteles anyagminták

A szintetikus multielemes (Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, In, Mo, Ni, Pb, Te, V, Zn) kalibráló mintákat fordított fázisú nagy tisztaságú cellulózra (Macherey-Nagel MN 2100 AC 20) kötött fém-HMDC komplexből állítottuk elő [89, 525]. A $10\text{-}50 \mu\text{g cm}^{-3}$ fémtartalmú multielemes standard oldatokat Titrisol (Merck) törzsoldatból készítettük 2 mol dm^{-3} sósavval hígítva. A megfelelő mennyiségű törzsoldatot kb. 200 cm^3 -re hígítottuk ($\text{pH}<2$) és keverés közben hozzáadtunk 1 g acetil-cellulózt. Ezt követően az oldat pH-ját nátrium-hidroxiddal 5-6 közötti értékre beállítva $200 \mu\text{l}$ metanolban oldott 10 mg HMDC adtunk hozzá és 15 percig folytattuk a keverést. Ezután a cellulózt szűrővel elválasztottuk az oldattól és exszikátorban P_2O_5 felett szárítottuk. A módszer megbízhatóságának ellenőrzésére az alábbi hiteles illetve összehasonlító anyagmintákat használtam:

NBS-1571 orchard leaves (gyümölcsfa levél)
NBS-1577 wheat flour (búzaliszt)
DFG-huminsav koncentrátum [89]

Kalibráció, lineáris dinamikus tartomány, kimutatási határok

Kétféle kalibrációs módszert próbáltam ki. Először a hamvasztó platformon szintetikus kalibráló mintából különböző tömegeket mértem be. Megállapítottam, hogy a cella méretei és a reagensgázáram 2 mg-ra korlátozták a maximális hamvasztható mintamennyiséget. Ezért célszerűbb volt egységesen 0,5 mg kalibráló minta bemérése, amely különböző koncentrációkban tartalmazott megkötött fém-HMDC-komplexeket. A kalibrációra alkalmazott cellulóz-HMDC komplexek fémtartalma 10, 20, 25 és 67 $\mu\text{g g}^{-1}$ volt. A kalibráció során minden egyes koncentrációnál öt ismételt mérést végeztünk. A vakértéket tiszta acetil-cellulóz hamvasztásával mértük. A kimutatási határt legalább tíz vakérték mérés alapján a 3σ elv alapján számítottuk. A Cu 327,4 nm, illetve Cd 228,8 nm vonalon különböző plazmagáz/vivőgáz(reagensgáz) kombinációkkal (A, B, D) felvett analitikai görbék a 4.4.3. fejezetben a 38. ábrán láthatók. A görbék paramétereit és a kimutatási határokat a 16. táblázat mutatja.

16. táblázat

A Cd I 228,8 nm és a Cu I 327,4 nm vonalon felvett analitikai egyenesek paramétereit a kimutatási határok (c_L) értéke különböző plazmagáz/vivőgáz (reagensgáz) kombinációk ("A", "B" és "D" jelentését lásd a MIP-AES elemzőrendszer összeállítása című bekezdésben)

Elem/színképvonal [nm]	Plazmagáz/Vivőgáz (reagensgáz) kombináció	A*	B*	s(I, rez)**	c_{L-1} $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Cu I 327,4	"A"	6,6	1,35	6	6
	"B"	5,0	1,30	3	4
	"D"	16,9	4,64	6	2
Cd I 228,8	"A"	10,8	1,31	6	1
	"B"	24,3	4,37	29	0,5
	"D"	-1,5	26,63	60	2,7

*I (Intenzitás) = $A + B \cdot c$ (koncentráció) egyenlet paramétereit

**a kalibrációs pontokra illesztett egyenes reziduális szórása

Megállapítható, hogy a hélium-MIP alkalmazásával jóval nagyobb analitikai érzékenység érhető el, mint a toroidális argon-MIP esetében, azonban a mérés bizonytalansága is jóval nagyobb. A kimutatási határok a $\mu\text{g g}^{-1}$ nagyságrendbe esnek, s így összemérhetők a Berndt által FAAS mérés esetén nyert értékekkel. Ugyanakkor a MIP-AES elvileg lehetőséget kínál szimultán többelemes meghatározásra is.

Reális minták elemzése

Két hiteles anyagminta (gyümölcsfa levél NBS-1571 és búzaliszt NBS-1577), egy huminsav-nehézfém koncentrátum, továbbá egy kalibráló minta (cellulóz-HMDC $67 \mu\text{g g}^{-1}$) réztartalmát határoztam meg. Az öt ismétlésben végzett mérések eredményét a 17. táblázat mutatja.

17. táblázat

A réz meghatározásának eredményei hiteles (és egyéb összehasonlító) anyagmintákból mikrohamvasztós mintabetáplálással kapcsolt MIP-AES módszerrel, különböző plazmagáz/vivőgáz (reagensgáz) kombinációk esetén ("A", "B" és "D" jelentését lásd a MIP-AES elemzőrendszer összeállítása című bekezdésben).

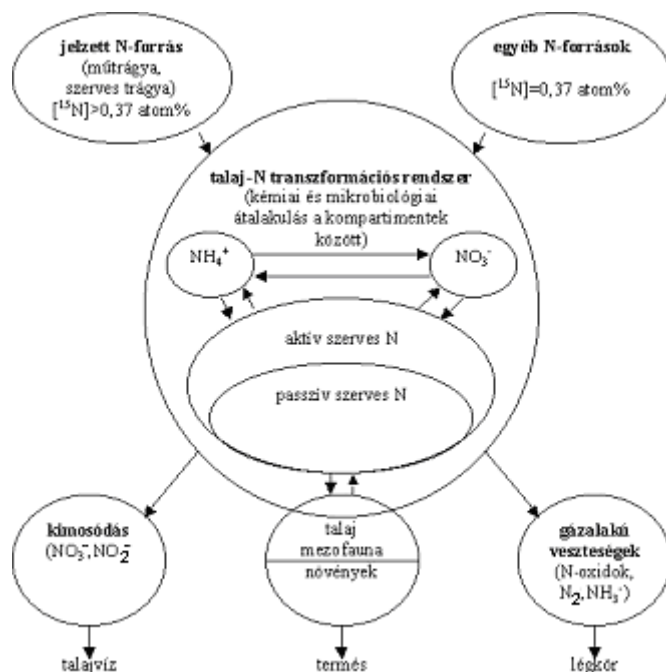
Minta	Bizonylatolt (összehasonlító) réz koncentráció [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Mért réz koncentráció $\mu\text{g g}^{-1}$		
		"A"	"B"	"D"
Orchard leaves NBS-1571	12 \pm 1	10,5 \pm 4,8	7,3 \pm 2,3	12,0 \pm 3,3
Wheat flour NBS-1567	2	3,8 \pm 4,9	1,2 \pm 2,4	-
Huminsav koncentrátum	40,9 (FAAS-mérésből)	44,9 \pm 4,1	29,3 \pm 2,2	-
Cellulóz-HMDC kalibráló minta	67	67,3 \pm 5,2	66,7 \pm 4,3	70,5 \pm 16,9

Megállapítható, hogy a cellulóz-HMDC minta réztartalma mintegy 10% relatív standard deviációval (s_c/c) határozható meg mindhárom plazmagáz/vivőgáz (reagensgáz) kombináció esetén, s a mért koncentrációk is jól egyeznek a bemért ($67 \mu\text{g g}^{-1}$) értékkel. Reális mintamatrixokban a koncentrációmérés szórása sokkal nagyobb 10-200% között változik, s az elemzés eredménye is jelentősen eltérhet a bizonylatolt (összehasonlító) értéktől. Legjobb egyezést a hélium plazmagáz használatakor kaptam, ez esetben viszont a kisülési szimmetriának az eltorzulása a mérés reprodukálhatóságát hátrányosan befolyásolta. Toroidális argon-MIP használatakor jobb egyezést kaptam a magasabb oxigéntartalmú vivőgáz (reagensgáz) használatakor, azonban a mérés bizonytalansága ez esetben nagy.

Összefoglalva elmondható, hogy biológiai anyagok mikrohamvasztásos mintabevitelrel végzett MIP-AES elemzése megvalósítható, de a mérés meglehetősen nagy bizonytalansággal terhelt, s csak tájékoztató pontosságúnak tekinthető. Alkalmazási köre is ennek megfelelően korlátozott. Jól felhasználható viszont a fordított fázisú cellulózon megkötött fémkomplexek szilárd próbás meghatározására. Dúsítás és mátrixelválasztás esetében ily módon nem szükséges a megkötött fémkomplexek leoldása, a megkötött elemek közvetlenül szilárdpróbás módszerrel detektálhatók.

5.3. ^{15}N -IZOTÓPOS NYOMJELZÉSES MÓDSZEREK FEJLESZTÉSE A STABIL NITROGÉNIZOTÓPOK (^{15}N , ^{14}N) MIP-OES DETEKTÁLÁSÁVAL

Környezetünk intenzív mezőgazdasági hasznosítása jelentősen terheli a nitrogén biogeokémiai ciklusait. A környezetbe illeszkedő fenntartható mezőgazdasági stratégiák kidolgozásához ma az agroökoszisztémák nitrogén ciklusainak leírása és modellezése rendkívül aktuális feladat. A talaj/ víz/növény/légkör rendszerben lejátszódó, többszörösen egymásba kapcsolódó nitrogén-transzformációs folyamatok leegyszerűsített modelljét mutatja az 51. ábra, amelyen egyúttal feltüntettem a stabil ^{15}N -izotópos nyomjelzéstechnika alkalmazásának lehetőségét a rendszer nitrogén áramainak követésére.



51. ábra A talaj/növény/légkör nitrogéntranszformációs folyamatainak egyszerűsített modellje, s az ^{15}N -izotópos nyomjelzés alkalmazása a rendszerben.

A természetes nitrogén két stabil izotóp elegye, s nem rendelkezik a biológiai folyamatok ciklusidejének megfelelő felezési idejű radioaktív izotóppal. Így a nyomjelzés a nitrogén

természetes izotópösszetételének megváltoztatásával, általában az ^{15}N -izotóp koncentrációjának növelésével oldható meg. A jelzett nitrogén útja a különböző kompartmentekben az $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ izotóparány és az összes nitrogéntartalom meghatározása révén követhető. A jelzett nitrogénforrás visszanyerése (NFV) az egyes kompartmentek összes nitrogéntartalma és az ^{15}N -izotóp relatív-dúsulása (RD) alapján számítható az alábbi összefüggésekből:

$$RD = \frac{\text{mért } ^{15}\text{N}[\text{atom \%}] - 0,37 \text{ } ^{15}\text{N}[\text{atom \%}]}{\text{forrás } ^{15}\text{N}[\text{atom \%}] - 0,37 \text{ } ^{15}\text{N}[\text{atom \%}]} \quad (37)$$

$$NFV[\%] = \frac{(RD) \times (\text{minta összes nitrogén tömege})}{(\text{jelzett N - forrás összes nitrogén tömege})} \cdot 100 \quad (38)$$

A (37) egyenletben a $0,37 \text{ } ^{15}\text{N} [\text{atom\%}]$ a természetes nitrogén ^{15}N -izotópkoncentrációját jelenti. A transzformációs folyamatok kinetikai leírása a rendszer különböző részeiből megfelelő gyakorisággal vett minták összes nitrogéntartalmának és izotópösszetételének meghatározását igényli. Analitikai szempontból a feladat úgy fogalmazható, hogy különböző jellegű minták (talaj, növény, állat, víz, gázok), nagyszámú sorozatában kell a különböző kémiai formákban előforduló nitrogén összes mennyiségét és ^{15}N -izotóp tartalmát meghatározni. E két analitikai feladat megoldására eddig alkalmazott módszereket a 2.4.1.3. fejezetben a 4. ábrán foglaltam össze. Látható, hogy az N_2 -gázfejlesztéses mintabetáplálási metodika MIP-OES detektálással lehetőséget kínál e két analitikai feladat egyidejű megoldására. E célra dolgoztuk ki a diffúz hengerszimmetrikus hélium-MIP és különböző N_2 -gázfejlesztési technikák összekapcsolásával olyan módszereket, amelyekkel mikromennyiségű mintákból is megbízhatóan és gyorsan meghatározhatók a fenti paraméterek [158, 214, 259].

Az optikai emissziós spektrometriás nitrogén-izotóp analízis alapelve

Az N_2 molekula spektrumában a rotációs-vibrációs sávok jól detektálható izotópeffektusa felhasználható a nitrogén-izotópok arányának meghatározására. Adott elektron- és rezgési átmenethez tartozó sávfej vonalak az ^{15}N és ^{14}N atomok viszonylag nagy tömegkülönbségének köszönhetően, jelentős hullámhossz-eltolódást mutatnak a rezgési energiák tömegfüggése miatt. A különböző izotóp-összetételű N_2 molekulák ($^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$) szinképében a 290-400 nm tartományban előforduló sávfejek hullámhossz-eltolódását a 18. táblázatban foglaltam össze.

18. táblázat

Az N_2 -molekulák szinképében a 290-400 nm szinképtartományban előforduló $\delta\lambda$ izotópeeltolódások ($C^3\pi \rightarrow B^3\pi$ elektronátmenet, második pozitív rendszer)

Rezgési átmenet	λ [nm] $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$	Izotópeeltolódás ($\delta\lambda$ [nm]) $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ - $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ - $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$
2→0	297,68	0,61 1,18
1→0	315,93	0,36 0,69
0→0	397,13	0,01 0,02
0→1	357,69	-0,36 -0,78
1→3	375,54	-0,72 -0,47
0→2	380,49	-0,84 -1,62

Az izotópösszetétel emissziós spektrometriás meghatározása arra a tényre alapozható, hogy a nitrogén molekula nagy kötési energiájának köszönhetően molekuláris formában is gerjeszthető, s a két izotóp a gerjesztés hőmérsékletén a (39) egyenlet szerinti egyenletnek megfelelően statisztikusan oszlik meg a különböző összetételű molekulák között:



$$K = \frac{[^{14}\text{N}^{15}\text{N}]^2}{[^{14}\text{N}^{14}\text{N}][^{15}\text{N}^{15}\text{N}]} = 4 \quad (40)$$

Amennyiben a különböző izotópösszetételű molekulák emissziója arányos a molekulák koncentrációjával, a sávfejvonalak intenzitásának méréséből az izotóp összetétel meghatározható. A (39) egyenlet értelmében két sávfejvonal intenzitás-arányának mérése elegendő az $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ izotóparány meghatározásához. Többnyire az

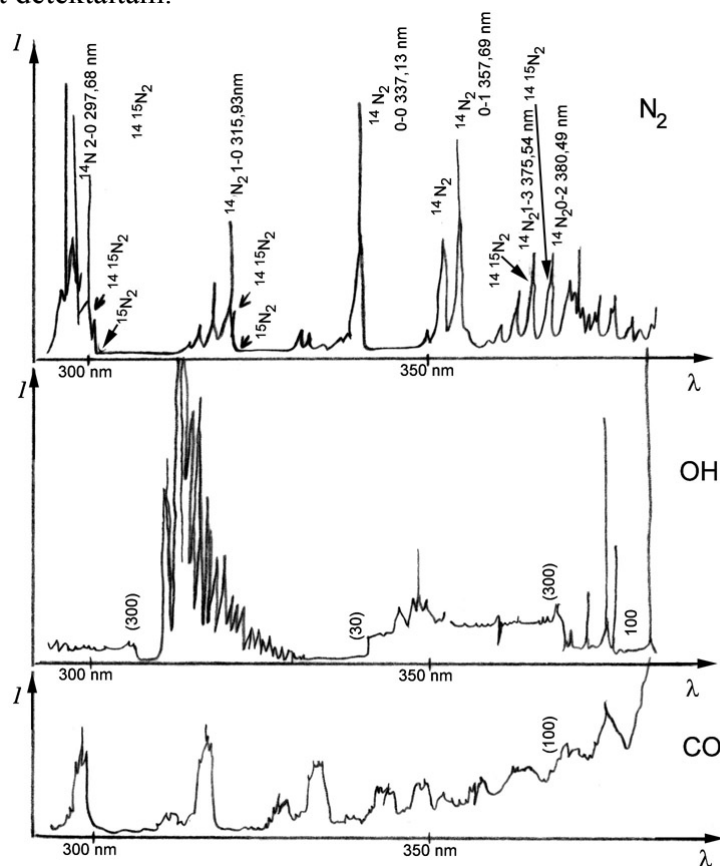
$$R = \frac{I\left[^{14}\text{N } ^{15}\text{N}\right]}{I\left[^{14}\text{N } ^{14}\text{N}\right]} \quad (42)$$

hányadost használják erre a célra.

Ennek mérése alapján a gerjesztett N_2 -gázban az ^{15}N [atom%] az alábbi összefüggéssel számítható:

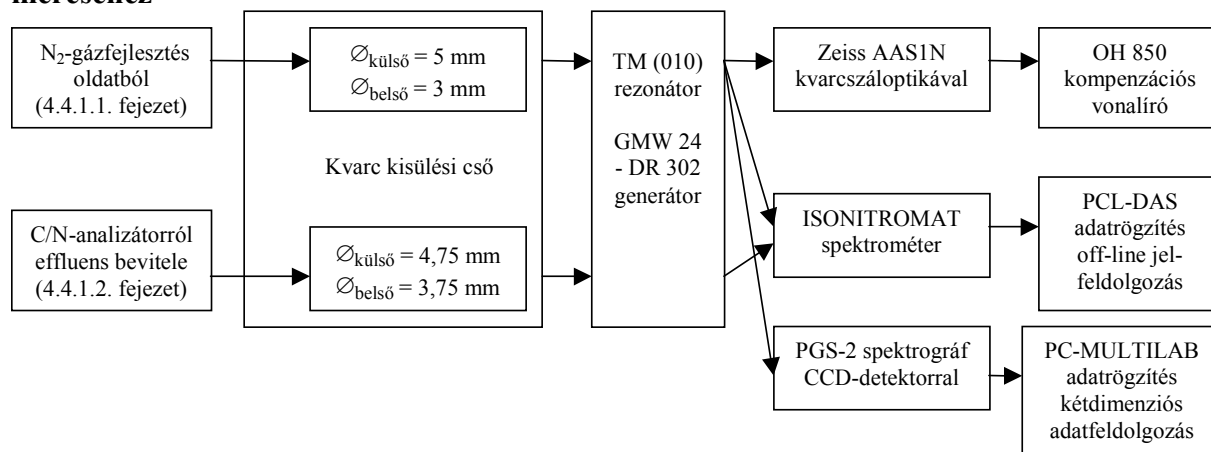
$$^{15}\text{N}[\text{atom \%}] = \frac{100R}{2 + R} \quad (43)$$

Ha az ^{15}N [atom%] <10 és így $R \ll 2$, akkor R a nevezőben elhanyagolható, s így R értéke és az ^{15}N [atom%] között elfogadható az egyenes arányosság. Az izotóparány meghatározásokhoz többnyire a 297-299 nm tartományba eső sávfejvonalakat használják, mivel itt a kisebb intenzitású $^{15}\text{N } ^{15}\text{N}$ és $^{14}\text{N } ^{15}\text{N}$ sávfejvonalak a hosszabb hullámhosszak felé tolódnak el, s így nem fedik el őket a nagy intenzitású $^{14}\text{N } ^{14}\text{N}$ sáv. Ebben a tartományban az OH és CO sávok zavaró hatása is elhanyagolható (52. ábra). Más N_2 sávfej választásakor a zavaró sávok a mérést jelentősen befolyásolják, s hatásuk csak körültekintő korrekcióval küszöbölhető ki. A hullámhossz megválasztását a rendelkezésemre álló detektorok sajátosságai határozták meg. Méréseim nagy részét az ISONITROMAT-spektrométerrel végeztem (4.5.3.1.fejezet), amellyel nem volt akadálya a 297-299 nm mérési tartomány használatának. Ezzel szemben a PGS-2 spektrográfhoz épített CCD-detektor csak 300 nm-nél hosszabb hullámhosszokra érzékeny (4.5.3.2. fejezet), így a CCD-detektor használatakor a 315-317 nm tartományba eső N_2 -sávfejvonalakat detektáltam.



52. ábra A nitrogén, az OH és a CO molekulásávok megjelenése a 290-400 nm színekép tartományban

MIP-OES elemzőrendszerek összeállítása $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ izotóparány- és összes nitrogéntartalom méréséhez



A hélium-MIP fenntartására az oldatból történő gázfejlesztéses mintabevitel esetén a 4.4.1.1. fejezetben leírt optimált körülményeket alkalmaztam. Ettől kissé eltérnek az optimális körülmények a C/N-analizátor és a hélium-MIP összekapcsolásakor (lásd. 4.4.1.2. fejezet). Mindkét mintabeviteli mód alkalmazásakor tranziens jelképződés történik. Az atmoszférikus hélium-MIP-ben a levegő visszadifundálása miatt minden esetben jelentős nitrogén-vakérték-emisszió észlelhető, amely megfelel a nitrogén természetes izotóp összetételének. A folyamatosan regisztrált N_2 vakérték-emissziót kivonva a mintabetáplálás hatására bekövetkező N_2 -emisszió növekedéséből a nettó tranziens jelek megkaphatók.

Összes nitrogén meghatározáshoz összeállított egyszerű mérőrendszerünkben Zeiss AAS 1N spektrométert-regisztráló vonalíróval összekötve alkalmaztunk egycsatornás detektálásra (4.5.2. fejezet). E mérésekhez az $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ molekula 297,68 nm hullámhosszúságú sávfejevonalát használtuk.

Az izotóparány-mérésre tervezett rezgő kilépőréses ISONITROMAT-spektrométerrel (4.5.3.1. fejezet) a 297-300 nm hullámhossztartomány nagy sebességgel folyamatosan pásztázható. Ezen belül elektronikus kapukkal választottuk ki a mérések kalibrációjához szükséges alábbi hullámhosszokat:

$^{14}\text{N}^{14}\text{N}$	sávfejevonal	297,68 nm
$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	sávfejevonal	298,29 nm és
folytonos háttér		299,40 nm

A két sávfejevonal hullámhosszán mért, háttérkorrigált intenzitás jeleket PCL-DAS szoftver segítségével számítógépen rögzítettük, s a tranziens jelek csúcsmagasságát használtuk kalibrációra.

CCD-detektálással egyidejűleg mintegy 10 nm szélességű színekpszakaszt tudtunk rögzíteni (4.5.3.2. fejezet). A detektor a 310-320 nm tartományban már kellő érzékenységet mutatott, s így az e tartományba eső N_2 sávfejevonalakat tudtuk a méréshez felhasználni (18. táblázat). A pixelek kiolvasásának vezérléséhez és a keletkező kétdimenziós adathalmaz (az intenzitás értékek változása idő és hullámhossz szerint) feldolgozásához saját programot fejlesztettünk ki [159]. A program képes a háttér és zavaró sávok korrekciójára, s a tranziens intenzitásjelek integrálására.

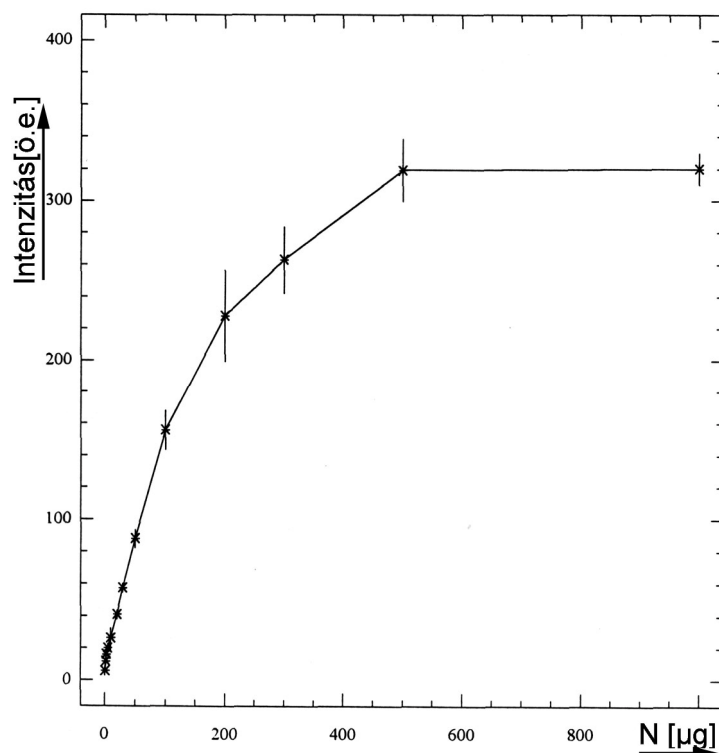
Kalibráló minták, ellenőrző minták, mintaelőkészítés

A kalibrációhoz ISOCOMMERZ gyátmányú, különböző ^{15}N [atom%] tartalmú (0,37; 0,46; 0,74; 2,5; 3,6; 8) NH_4Cl sót használtam. Az oldatos gázfejlesztéses módszer hitelesítéséhez 0,5 mólos oldatokat készítettünk, a szilárd próbás mintabevitel (C/N-analizátor) hitelesítéséhez 1-3 mg szilárd sót mértünk be. A módszer megbízhatóságának ellenőrzésére a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (IAEA) által hiteles anyagmintaként forgalmazott, ismert összes nitrogén- és ^{15}N -izotóptartalmú talaj és növénymintákat alkalmaztunk. Az ellenőrző mintákat és az elemzésre kerülő talaj- illetve növénymintákat a 4. ábrán bemutatott lehetőségek szerint

készítettük elő a mérésre. A növénymintákból Kjeldahl feltárás és Parnass Wagner készülékben történő vízgőz-desztilláció után nyertük a megfelelő össznitrogén koncentrációjú ammónium só oldatot, amelyből a szükséges mennyiséget mikrofecskendővel injektáltuk a nátrium-hipobromit reagens oldatba. A talajmintákból az oldható (NH_4^+ , illetve NO_3^-) és a híg (0,25 mólos) kénsavval hidrolizálható frakciókat szabvány szerinti módszerekkel oldottuk ki, a talaj összes nitrogéntartalmát $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reagenssel történő oxidatív roncsolással vittük oldatba. Az extraktumokból és roncsolatokból ugyancsak vízgőz-desztillációval (a nitrát esetében előzetes redukció után) alakítottuk NH_4Cl -oldat formába a vizsgálandó mintát. A szilárdpróbás módszer alkalmazásakor a gondosan homogenizált talaj, illetve növénymintákból mikromérlegen mértük be a vizsgálatához szükséges mennyiségű (1-100 mg) mintát. A talajkivonatok és roncsolatok inert hordozóra (SiO_2) szárítva szintén alkalmazhatók a szilárdpróbás vizsgálatokhoz. Az agroökoszisztémák nitrogén ciklusainak tanulmányozása során alkalmazott nitrogén-analitikai módszerek leírását a [207, 208] közlemény tartalmazza. Növénytaplálkozási vizsgálatokhoz a fentieken túlmenően további mintaelőkészítési módszereket dolgoztunk ki az ^{15}N -izotóppal jelzett aminosavak, illetve fehérje frakciók elválasztására. E módszerek részletes leírását [32, 33] közlemények tartalmazzák. Ez esetben a megoldandó metodikai problémát a nitrogén kontamináció elkerülése és a spektrometriás méréshez szükséges mennyiségű frakciók kinyerése jelentette.

Az összes nitrogénmeghatározás kalibrációja természetes izotópösszetételű mintákkal

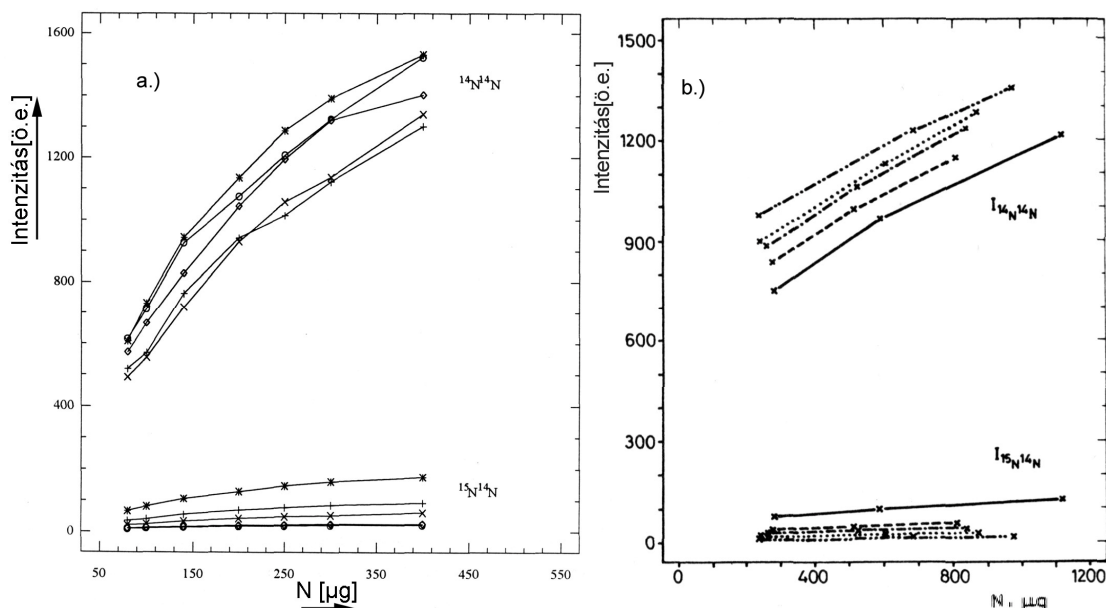
Ammónium-só oldat formába alakított minták összes nitrogéntartalmának MIP-OES meghatározására az N_2 -gázfejlesztéses módszert alkalmaztuk. A kalibrációhoz a természetes izotópösszetételű (0,37 ^{15}N [atom%]) NH_4Cl oldatot alkalmaztunk. 1-1000 μg nitrogént tartalmazó oldat mennyiségeket injektálva az NaOBr reagens oldatot tartalmazó reakcióedénybe, az $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ molekula 297,68 nm hullámhosszú sávfejvonalának intenzitás változását Zeiss AAS 1N spektrométerhez kapcsolt vonalíróval rögzítettem. A beinjektált nitrogén tömege és a tranziens intenzitás-jelek csúcsmagassága közötti összefüggést az 53. ábra mutatja. Az 1-100 μg N tartományban ez az összefüggés lineáris. A tartományra illesztett regresszió egyenes korrelációs koefficiense $r=0,9979$, a nitrogén meghatározásnak a kalibrációs egyenes reziduális szórásából számolt relatív szórása $s_c/c=4,2\%$. A 3σ koncepcióval számolt kimutatási határ 600 ng nitrogénnek felelt meg. A kimutatási képességet az atmoszférikus kisülésben a nitrogén nagy vakértéke korlátozta. Zárt kisülési csővel a kimutatási képesség javítható. 100 μg nitrogén beinjektálása felett a módszer érzékenysége rohamosan csökken, s a görbe 500 μg felett telítésbe megy át. Ennek lehetséges oka az önabszorpció, illetve a szükséges gerjesztési energia korlátozott értéke.



53. ábra Az $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ molekula 297,68 nm hullámhosszúságú vonalán mért tranziens jelek csúcsmagasságának változása a beinjektált nitrogén tömegének függvényében

Az $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ izotóparány és összes nitrogén egyidejű meghatározásának kalibrációja

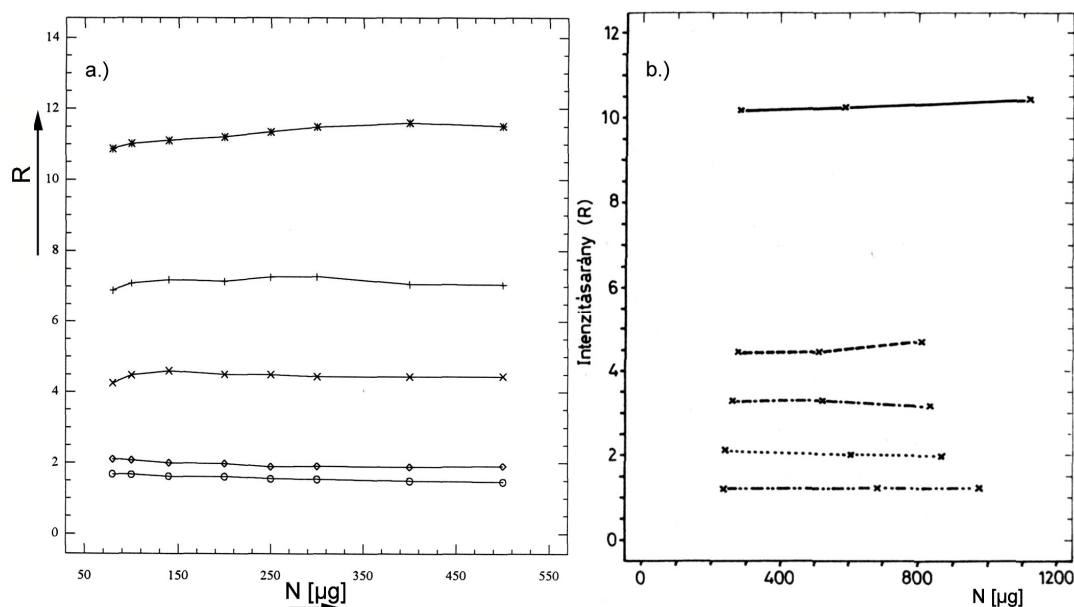
Mind az oldatos N_2 -gázfejlesztéses mintabevitel, mind pedig a szilárdpróbás (C/N-analizátoros) mintabevitel esetén meghatároztam a 297-299 nm tartományba eső $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, illetve $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ molekulák sávfejvonalán mért tranziens intenzitásjelek csúcsmagassága és a beinjektált összes nitrogén tömege közötti összefüggést, különböző izotópösszetételű NH_4Cl kalibráló mintákat alkalmazva (54.a. és b. ábra). A detektálást az ISONITROMAT-PCL-DAS rendszerrel végeztem. Míg a két sávfejvonal intenzitása a beinjektált nitrogén mennyiségének függvényében monoton növekszik, addig arányuk az $R = I(^{14}\text{N}^{15}\text{N}) / I(^{14}\text{N}^{14}\text{N})$ nem változik, értéke csak az izotópösszetétel függvénye (55. a. és b. ábra). Összes nitrogén tartalom meghatározásának kalibrálására adott izotópösszetételű mintákban, amint azt már az előzőekben is láttuk felhasználható bármelyik sávfejvonal intenzitása és a betáplált nitrogén tömege közötti összefüggés. Ez az összefüggés azonban csak 100 µg nitrogén mennyiség alatt lineáris. Ugyanakkor az izotóparány mérés szempontjából 100-500 µg nitrogén bemérése a legkedvezőbb ahhoz, hogy a nagy intenzitású $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ sávfejvonal mellett a jóval kisebb intenzitású $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ sávfejet is megbízhatóan detektálni tudjuk. A minták ^{15}N [atom%] koncentrációja és az R intenzitás-viszony közötti összefüggés mindkét mintabeviteli mód esetén lineáris a vizsgált 0,37-8 ^{15}N [atom%] tartományban. Oldatos gázfejlesztés esetén a pontokra illesztett regressziós egyenes korrelációs koefficiense $r = 0,9994$, s a koncentráció mérés relatív szórása (a reziduális szórásból számítva) $s_c/c = 2,4\%$, ha a bemért összes nitrogén tömege a 100-500 µg tartományba esik. Szilárdpróbás (C/N-analizátoros) gázfejlesztés esetén a fenti adatok értéke a következő: $r = 0,9982$; $s_c/c = 3,8\%$, bemért N-tömeg = 200-1000 µg.



54. ábra Az $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ (297,68 nm) és $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ (298,29 nm) sávfejvonalak intenzitásának változása a beinjektált összes nitrogén tömegének függvényének különböző ^{15}N [atom%] koncentrációknál

(*) 8[atom%], (+) 5[atom%], (x) 3 [atom%], (◊) 1 [atom%], (o) 0,75 [atom%].

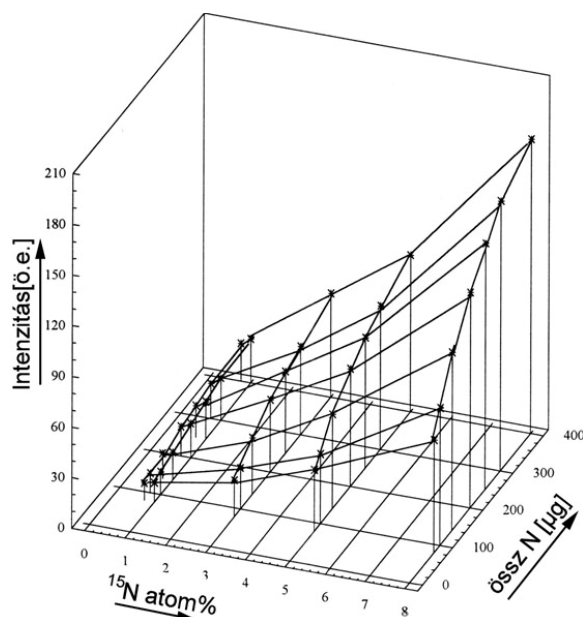
a.) Oldatos N_2 -fejlesztés, b.) Szilárd próbás (C/N analízátor) N_2 -fejlesztés esetében.



55. ábra Az $R = I(^{14}\text{N}^{15}\text{N}) / I(^{14}\text{N}^{14}\text{N})$ intenzitás hányados változása a beinjektált nitrogén tömegének függvényében

a.) Oldatos N_2 -fejlesztés, b.) Szilárd próbás (C/N analízátor) N_2 -fejlesztés esetében.

Az összes nitrogén tartalom meghatározásának a fenti eredmények értelmében előfeltétele a minta ^{15}N tartalmának meghatározása. Változó izotópösszetételű minták esetében mért molekula- sávfejvonalak intenzitása ugyanis a bemért összes nitrogén mennyiségétől és az ^{15}N [atom%]-ban kifejezett koncentrációjától egyaránt függ. Ezért célszerű kétváltozós kalibrációt alkalmazni. A kétváltozós kalibrációhoz $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ molekula sávfejvonalának intenzitását választottuk függő változóként. A kétváltozós kalibráció mindkét mintabetáplálási mód esetében egy másodfokú polinommal jól leírható kalibrációs felületet adott (56. ábra):



56. ábra Az összes nitrogéntartalom meghatározásának kétváltozós kalibrációs felülete oldatos N_2 -fejlesztés esetében

Független változók: a beinjektált összes nitrogén tömege (m) és ^{15}N [atom%] koncentrációja. Függő változó: $I(^{14}N^{15}N)$.

$$I = Am^2 + Bc^2 + Cm + Dc + E \cdot c \cdot m + K \quad (42)$$

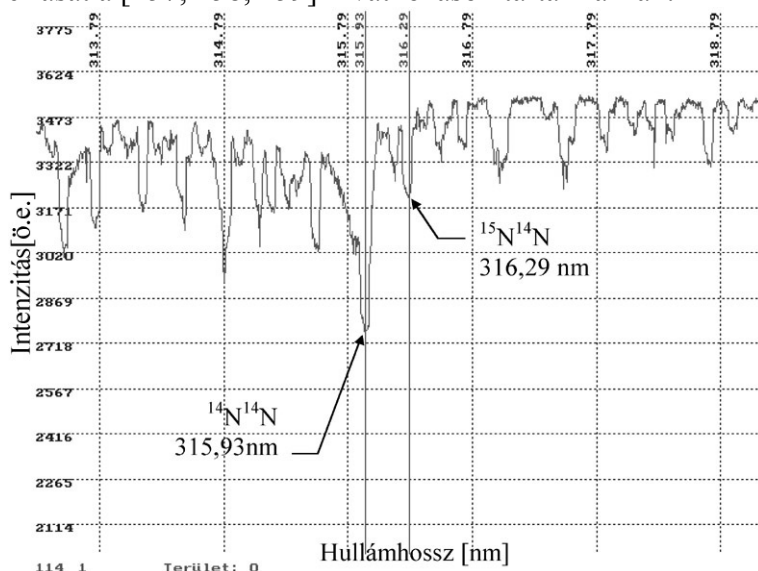
Az egyenletben I az $^{14}N^{15}N$ molekula sávfejvonalak intenzitását, m a bemért (beinjektált) összes nitrogén tömegét, c a minta ^{15}N [atom%] tartalmát jelenti, A , B , C , D , E és K pedig állandók.

Az összes nitrogén meghatározás megbízhatóságát a szilárd mintás (C/N-analizátoros) mintabetáplálás esetén összesen 12 ismert összetételű (IAEA) ellenőrző minta elemzésével értékeltük. A MIP-OES meghatározással nyert értékek relatív eltérése a $\pm 1-10\%$ tartományba esett. A referencia értéktől mindkét irányba előfordultak eltérések, a 12 mintában mért érték átlagos relatív eltérése 1,8% volt. Mikromol és annál kisebb nitrogén mennyiségek mérésekor ez a megbízhatóság még elfogadható. A mérés bizonytalansága ez esetben egyrészt a szilárd minták inhomogenitásából és bemérésének hibájából adódik, másrészt a MIP-AES mérőrendszerben is számolnunk kell olyan hatásokkal, amelyek a jelképződés reprodukálhatóságát rontják. Ilyenek például a kisülési cső elhasználódása, a gázáram ingadozásai, a külső hőmérséklet változása, a kisülés formájának eltorzulása, stb. Az $^{15}N/^{14}N$ izotóparány mérésben e hatások nem okoznak problémát, mivel a kalibráció a két sávfej intenzitás hányadosának meghatározásán alapul. A MIP-AES mérés bizonytalanságai zárt kisülési csővel, a kisülési cső szabályozott hűtésével, a gáztömegáramlás szabályozók beépítésével és mechanikus pásztázó monokromátor helyett a vizsgálandó teljes hullámhosszablak figyelésére képes detektorral csökkenthetők. Ez utóbbi feladat megoldására építettem ki a PGS-2 spektrográf-CCD-detektorral való összekapcsolását.

Kalibráció CCD-detektálással

A rendelkezésemre álló CCD-detektor csak 300 nm-nél nagyobb hullámhosszokon használható, ezért ez esetben csak a 315-317 nm tartományba eső $^{14}N^{14}N$ és $^{14}N^{15}N$ molekula sávfejvonalakat használhattam a mérésekhez. E tartományban viszont, amint az a 52. ábrán is látható, számítani kell a 306-320 nm tartományban intenzíven megjelenő (0,0) hidroxil sáv rotációs vonalainak zavaró hatására. Ezt bizonyítja az 57. ábra is, amelyen a 314-319 nm közötti színekép részleteket rögzítettem az általunk épített PGS-2/CCD-detektorral, 500 μg 8 [atom%] ^{15}N -tartalmú ammóniumsó beinjektálása esetén. Látható, hogy az N_2 sávfejvonalak közelében számos más vonal is megjelenik. Az $^{14}N^{15}N$ molekula sávfejvonalát átfedi az egyik sáv vonal. Ezen a helyen a hélium-MIP színeképében (vakérték) egy olyan intenzitású vonal látható, amely

nem származhat pusztán a természetes izotóparánynek megfelelő ^{14}N ^{15}N molekulától. A környező vonalak intenzitása összefüggést mutatott ezen vakérték intenzitásával. Ezt az összefüggést felhasználva, különböző mennyiségű és izotópösszetételű minták adagolása esetén is kiszámítható az ^{14}N ^{15}N sávfej helyén az aktuális vakérték nagysága, s így korrekcióba vehető. Ezen korrekció a hullámhossz és az idő függvényében rögzített színeképek sorozatában szoftver úton elvégezhető, s így az összes nitrogén tartalom és az ^{15}N [atom%] meghatározásának kalibrációja az előbbieken leírt módon elvégezhető. A szoftver lehetőséget ad a tranziens jeleknél a görbe alatti terület meghatározására is, s ez a módszer megbízhatóságát is javítja. A módszer részletes leírását a [157, 158, 159] hivatkozások tartalmazzák.



57. ábra A 314-319 nm közötti, PGS2/CCD detektorral rögzített színeképrészlet

500 μg 8 [atom%] ^{15}N tartalmú minta beinjektálásakor oldatos N_2 -fejlesztés esetén.

A kifejlesztett módszerek agrokémiiai-környezetanalitikai alkalmazása

Az ^{15}N -izotópos nyomjelzéses metodikát különböző nitrogén források (műtrágyák, szerves anyagok) hatásának talajökológiai-környezetvédelmi értékelésére alkalmaztam. Szabadföldi, mezokozmosz (tenyészedényes) és mikrokozmosz (talajoszló inkubációs) kísérletek egymással összefüggő rendszerét fejlesztettem ki a talaj/növény/állat/légkör nitrogén-transzformációs folyamatainak modellezésére [34, 35, 124, 125, 205, 206, 208, 213, 369, 370]. E komplex rendszer nitrogén transzformációs folyamatainak követése során a kifejlesztett oldatos-gázfejlesztéses $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -izotóparány meghatározási módszert széles körben alkalmaztam a stabil ^{15}N izotóppal jelzett nitrogénforrások átalakulásának követésére. A jelzett nitrogénforrás kiindulási ^{15}N koncentrációja 5-10 [atom%] volt. A különböző kompartmentekbe történő beépülés során a jelenlevő egyéb forrásból származó nitrogén ezt az izotóparányt csökkenti. Mindaddig, míg a hígulás következtében az ^{15}N koncentráció 0,8 [atom%] alá nem csökkent, az általam kifejlesztett MIP-OES módszerek jól alkalmazhatók voltak. Az oldatos gázfejlesztéses módszer előnyösen alkalmazható nagy mintasorozatok (talaj, növény) elemzésére, mivel időszükséglete lényegesen kevesebb, mint más módszereké. A szilárd próbás módszer viszont különösen mikromennyiségű minták esetében (pl. a talaj mezofauna vizsgálatokban) gyakran egyedüli megoldást jelentett a nyomjelzés kvantitatív értékelése során.

A 6. függelék az oldatos N_2 -gázfejlesztéses $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -izotóparány meghatározás validálásával kapcsolatos adatokat foglaltam össze, az $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -izotóparány meghatározás MIP-OES módszerének kifejlesztésével kapcsolatos közlemények [32, 33, 157, 158, 159, 207, 214, 217, 218, 259] tartalmazzák a további részleteket. A kialakított mérőrendszerrel több, mint ezer növény- és talajmintából határoztam meg a ^{15}N -izotóp koncentrációját. A mintaelőkészítés minden esetben Kjeldahl feltárást követő Parnass-Wagner vízgőzdesztillációval történt. Ez

utóbbi során az ammónia felfogására minden esetben sósav oldatot alkalmaztunk. A mintánk tehát minden esetben NH_4Cl sóoldat volt. A különböző izotóp összetételű NH_4Cl -ot tartalmazó kalibráló oldatok így referencia mintaként is szolgáltak. A táblázatban a módszer alkalmazása során heti gyakorisággal hat alkalommal megismételt kalibráció során kapott paramétereket tüntettem fel. Kimutatási határ számításának ez esetben nincs értelme, mivel minden esetben a természetes ^{15}N -koncentrációtól kezdődik a munkatartomány. A táblázat adatai bizonyítják, hogy a módszer – annak ellenére, hogy egyedi kísérleti műszerösszeállításra alapozódik – kellő szilárdsággal rendelkezik. A mellékelt munkagörbéken feltüntettem a konfidencia sávokat és külön grafikonon feltüntettem a kalibráló mintákból végzett ^{15}N -koncentráció meghatározás relatív standard deviációjának (r.s.d.) változását a koncentráció függvényében. Mintegy ötszáz reális minta elemzése során kapott r.s.d. értékek változását az ^{15}N -koncentráció függvényében külön grafikonon ábrázoltam. A függelékben mellékelt grafikonokból leolvasható, hogy az ^{15}N -koncentráció meghatározás szórása a 2-10 atom% tartományban nem haladja meg az 5%-ot, s ez agrokémiai nyomjelzéses vizsgálatokban elfogadható. A mérés hibája 1 atom% közelében éri el a 10%-ot, ennél kisebb koncentrációknál rohamosan növekedik, s a természetes izotóparány közelében már eléri a 30%-ot. E koncentrációtartomány használata esetenként elkerülhetetlen volt a nyomjelzéses vizsgálatokban. Megfelelő statisztikai értékeléssel ezek az adatok figyelembe vehetők voltak az agrokémiai kísérleteink értékelésében is.

Az ^{15}N -izotópos nyomjelzéses technikát több mint harminc éve alkalmazom multidiszciplináris együttműködés keretében a talaj/növény/mezofauna/légkör nitrogéntranszformációs folyamatainak kutatására. Az egyes részfolyamatok vizsgálati igényei szerint fejlesztettem és adaptáltam a rendelkezésemre álló analitikai módszereket. A részfolyamatokra irányuló vizsgálatok eredményeire építve 1991-ben ökológiai szemléletű kísérleti rendszer felépítését kezdtem meg a nitrogénműtrágyák hatásának értékelésére, a talaj/növény/légkör agroökoszisztéma válaszána modellezésére. A vezetésemmel együttműködő kutatócsoportok tevékenységét egy mezokozmosz méretű, modell agrökoszisztémának tekintett kísérletsorozat köré koncentráltam, sokparaméteres dinamikus kiértékeléssel megteremtve a kinetikus modell- és a nitrogénmérleg-számítások alapjait. E modellkísérletet nagyméretű (40 kg talaj), a jelzőnövények teljes felnevelésére is alkalmas tenyészedenyekben 1991-ben kezdtem két vízellátási szinten, kétféle nitrogénműtrágya hatóanyaggal (ammónium, ill. nitrát), kukorica jelzőnövényvel, illetve jelzőnövény nélkül. 1992-től 1996-ig kaszkád rendszerben bővítettem a programot, az előző években alkalmazott tenyészedenyek újbóli bevetése révén tanulmányoztam az alkalmazott nitrogénműtrágyák hosszútávú utóhatását, kiürülését a talajból. 1997-ben a szervetlen nitrogénforrások (műtrágyák) mellett szervesanyag-kezelésként alkalmaztam a korábban megtermelt, ^{15}N –izotóppal jelzett növényi maradványokat, s jelzőnövényként őszi búzát is alkalmaztunk. Ez utóbbival szabadföldi mikroparcellás kísérleteket is beállítottam. A tenyészedeny kísérletsorozathoz csatlakozó külön talajoszlop-inkubációs laboratóriumi modell kísérletekben tanulmányoztam az alkalmazott talajokon a mobilizáció/immobilizáció és nitrifikáció/denitrifikáció kinetikáját. Az egyes kísérletekben az idő függvényében végzett a dinamikus vizsgálatok mellett az egyes kompartmentek kumulatív nitrogénáramainak a lehetőségek szerinti teljes körű meghatározására törekedtem (talaj- NO_3^- , $-\text{NH}_4^+$, $-\text{N}_{\text{min}}$, $-\text{N}_{\text{org}}$, növényi felvétel, mezofauna N-fogyasztása, gázalakú nitrogénformák kialakulása). Ez a mezokozmosz kísérletsorozat, s a hozzá kapcsolódó laboratóriumi és szabadföldi kísérletek lehetőséget teremtettek a különböző tér- és időskálájú N-transzformációs folyamatok közötti összefüggések keresésére. Az összehangolt háromszintes kísérleti rendszer vázlatos jellemzői a következők [208]:

A. MIKROKOZMOSZ (LABORATÓRIUMI) KÍSÉRLETEK

Homogenizált légszáraz talajmintákból műanyagcsövekbe töltött 10 cm, illetve 4×10 cm magas talajoszlopokat nedvesítéssel aktiváltunk és különböző nitrogénforrásokkal kezeltünk, majd 30 napig 27°C-on inkubáltunk.

Talaj: homogenizált rozsdabarna erdőtalaj (Gödöllő).

N-források: K^{15}NO_3 , $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $^{15}\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$.

Talajnedvesség: a víztartó kapacitás (VK) 25%, 50%, 75%-ig.

Mintavétel: a 40 cm oszlopokból 10 naponként, 4 db 10 cm szegmensre osztva
a 10 cm oszlopokból az első tíz napon naponta, utána 10 naponként

A kísérletek részletes leírását a [34, 207, 367, 368] publikációk tartalmazzák, a fontosabb eredmények a következők:

A ^{15}N -izotóppal jelzett nitrogénforrás alkalmazása lehetővé tette átalakulásainak térbeli és időbeli nyomonkövetését a talaj különböző N-kompartimentjeiben (NH_4^+-N , NO_3^--N és szerves-N). Eredményeink szerint az inkubációs periódus első 12 órájában igen gyors átalakulások történtek, a bejuttatott nitrogénforrások jelentős mértékben immobilizálódtak, s a bejuttatott kémiai formájától és a nedvességtartalomtól függően beindultak a nitrifikációs, illetve a denitrifikációs folyamatok. A nitrifikációt az ammónium-nitrogénforrás és az alacsonyabb nedvességszint, a denitrifikációt a nitrát-nitrogénforrás és a magasabb nedvességszint stimulálta erősebben. Ammónium-nitrogénforrás alkalmazásakor 25% VK-nál, NH_4NO_3 nitrogénforrás alkalmazásakor 50% VK-nál tapasztaltuk a mikrobiológiai immobilizáció maximumát. A nyomjelzés lehetővé tette a nitrogénforrás egyes kompartimentek közötti megoszlásának nyomonkövetését az inkubáció folyamán. A nyomjelzés alapján kiszámítható volt a rendszerben a nitrogénforrás visszanyerési százaléka, ebből pedig indirekt úton a denitrifikációs gázalakú veszteség. Kimutattam, hogy a legnagyobb gázveszteség a 75% VK nedvességszinten tapasztalható, s ez jóval nagyobb mértékű a nitrát-N forrás alkalmazása esetén, mint ammónium-N forrás alkalmazásakor. E kísérletek lehetővé tették a munkatársaim által kifejlesztett matematikai modell verifikálását. A talajban lejátszódó N-körforgást leíró matematikai modell lehetővé teszi a talajban lejátszódó transzformációs folyamatok dinamikus leírását. Elsőrendű kémiai kinetikát véve figyelembe az irodalomból ismert 3 medencés modellből kiindulva és továbbfejlesztve a nemegyensúlyi termodinamika variációs elvére alapozva. A diffundáló és a diffúzióval egyidejűleg kémiailag is kölcsönható háromkomponensű rendszert leíró csatolt parabolikus típusú parciális differenciálegyenlet-rendszer megoldására munkatársaim új módszert dolgoztak ki. A kifejlesztett modell segítségével számított tér- és időszerinti koncentrációfüggvények értékei jól egyeztek a ^{15}N -nyomjelzés alapján kísérletileg meghatározott értékekkel.

B. TENYÉSZEDÉNY (MEZOKOZMOSZ) ÉS SZABADFÖLDI (MIKROPARCELLÁS) KÍSÉRLETEK

A modell agroökoszisztémának tekintett tenyészedénykísérleteket és az ehhez kapcsolódó szabadföldi kísérleteket a szezonális és éves skálán lejátszódó N-transzformációs folyamatok tanulmányozására úgy terveztem meg, hogy a dinamikus változások és a kumulatív N-áramok minél teljesebb körének tanulmányozására lehetőséget nyújtsanak. A különböző kezelések mindig négy ismétlésben történtek, s ebből – a nagy költségek miatt – egy ismétlésben alkalmaztam jelzett nitrogénforrást. Ezért ez esetben csak meghatározott szempontok alapján kiválasztott adatsorok szerint (pl. növényi felvétel alakulása) tudtam a bejuttatott N-forrás átalakulását követni. A statisztikai értékelést ezért e kísérletekben az ún. különbség módszerre alapoztam. Ennek alapadatai úgy számíthatók, hogy az egyes kompartimentekbe bejutott nitrogén

mennyiségét a kezeletlen kontroll levonásával korrigáltam. Ez így mennyiségileg korrekt mérőszámnak tekinthető, de a forrás-N azonosítását nem teszi lehetővé. Részletesebb leírás a kísérleti körülményekről a [208] közleményben található.

Tenyészedény (mezokozmosz) kísérletek (1991-1999) jellemzői:

Talaj: agyagbemosódásos barna erdőtalaj, Keszthely, 40 kg/edény, egységes PK-alapműtrágyázással, homogenizálva.

N-források: 150 mg N/kg talaj KNO₃ ill. NH₄Cl formában (1991-1999), + 50 mg növényi szárazanyag/edény (1997-1999).

Talajnedvesség: 60-70% VK ill. 85-95% VK.

Jelzőnövények: kukorica (1991-1998)

őszi búza (1997-1999)

növény nélküli

Utóhatás vizsgálatok: 1992-1996 „kaskád” rendszerben

Beépített talajlevegő gyűjtő gázcsapdák: gyökérszónában 10 cm mélyen, 1,8 dm³/edény.

Értékelés:

- dinamikus vizsgálatok:
 - tenyészedény alatt a talajlevegő összetételének változása
 - egy kiválasztott évben a talaj nitrifikációs aktivitásának követése a tenyészedény folyamán
- kumulatív (évenkénti) paraméterek:
 - növényi N-felvétel
 - talaj-N-kompartimentek (NO₃⁻, NH₄⁺, N_{min}, N_{org}) feltöltődése
 - talaj mezofauna tömegessége, N-felvétele
 - nitrogéntartalmú gázok felhalmozódása a talajlevegőben (N₂, NO_x, NH₃)

Szabadföldi (mikroparcellás) kísérletek (1997-1999) jellemzői:

Talaj: agyagbemosódásos barna erdőtalaj, Keszthely, 4 m²/parcella, egységes PK-alapműtrágyázással.

N-források: KNO₃, (NH₄)₂SO₄, CO(NH₂)₂

Beépített talajlevegő gyűjtő gázcsapdák: gyökérszónában 10 cm mélyen, 4,4 dm³/parcella.

Értékelés: - növényi N-felvétel
- nitrogéntartalmú gázok felhalmozódása a talajlevegőben.

A tenyészedénykísérletek nyolc évre vonatkozó összefoglaló eredményeket a 7. függelékben adtam meg. A különbség módszerrel elvégzett nitrogénmérleg számítások összefoglaló eredményeit a 7.1. függelék, a kumulatív N-tartalmú gáz felhalmozódásokat pedig a 7.2. függelék mutatja. A jelzőnövények talajba juttatott nitrogénforrásból a nyomjelzés tanúsága szerint közvetlenül 20-50%-ot vettek fel [205], míg a különbség módszer szerint ez az érték 20-100% között változik. Az eredményekből az is kitűnik, hogy a kukorica a nitrát-forrást részesíti előnyben az ammóniummal szemben. Egyetlen év alatt a termesztett növények általában a bejuttatott nitrogénforrás 30-60%-át vonják ki a talajból, s ez az érték csak ritkán haladja meg a 70%-ot. Jelentősebb utóhatást a különbségmódszerrel csak akkor tudtunk kimutatni, ha a növényeket nem neveltük betakarításig (1991, 1992). Ez esetben a nyomjelzés tanúsága szerint akár további három évig is eltarthat az eredeti N-forrás kiürülése a rendszerből [206], ebből azonban az összesített növényi felvétel részaránya nem haladja meg a forrás 60%-át. A bejuttatott nitrogénforrásból növények jelenlétében 10-13% kerül a talajlevegőbe, amely kedvezőtlen körülmények között gázalakú veszteségként távozik a levegőbe. Ha a talajban nem nevelünk

növényeket, ez a gázalakú N-veszteség 20-24%-ra növekedhet [123, 124, 125]. A növényi felvétel és a gázalakú veszteség adatait összegezve kiszámítható, hogy a kijuttatott nitrogénforrásból 20-60% maradhat a talajban egy tenyészciklus után. A talajba juttatott szerves anyag (növényi maradvány) a C/N arány megváltozás révén a körülményektől függően (nedvesség, hőmérséklet) változtatja meg a hozzá kapcsolódó mikrobiológiai folyamatokat, s így hatása a növényi felvételre nem egyértelmű. A mezokozmosz és szabadföldi kísérletek eredményeiről részletesebb adatokat és statisztikai értékelést a [31, 35, 205, 206, 208, 213, 214, 369, 370] közleményeim tartalmazznak.

5.4. SPECIÁCIÓS ANALITIKAI MÓDSZER KIDOLGOZÁSA HPLC-NHP-MIP-AES CSATOLÁSSAL Cr(III)/Cr(VI) MEGHATÁROZÁSÁHOZ

A környezet és élettudományokban napjainkban egyre nagyobb igény mutatkozik a kémiai elemek fizikai-kémiai megjelenési formáinak azonosítására [53]. Az elemek biológiai-környezeti hatásainak értékelésére ma már nem elegendő az összes elemkoncentráció megadása. A speciációs analitika célja a reális mintákban előforduló összes megjelenési forma (speciesz) egyértelmű minőségi és mennyiségi azonosítása [101, 226, 338, 391, 469]. Az elemi specieszek összege, amelybe beletartoznak a különböző vegyértékállapotú ionformák, a szervetlen és szerves komplexek, együttesen adják a teljes elemkoncentrációt. Egyazon elem különböző formái lehetnek nutritív (sőt esszenciális), illetve toxikus hatásúak. A teljes kémiai speciációt nehéz megvalósítani, általában a biológiailag ismert szerepű specieszek meghatározása a legfontosabb [101, 391]. Ez különböző elválasztási módszerek (extrakció, szelektív lecsapás, kromatográfia) és elemanalitikai módszerek összekapcsolásával valósítható meg. Az általános környezeti kockázat becsléséhez gyakran elegendő a korábban műveletileg definiált speciációnak nevezett frakcionálás, amely a különböző elemek specieszait az elválasztásra használt fizikai-kémiai művelet szerinti csoportokba sorolja (pl. vízzoldható, savoldható, EDTA-oldható, stb.) [271, 391].

A speciációs analitika gyakorlati célkitűzéseinek hierarchikus sorrendje tehát a következő:

- 1./ A minta elemtartalmának áttekintő jellemzése frakcionálással.
- 2./ Toxikológiai, vagy táplálkozásélettani szempontból fontos egyes elemi specieszek azonosítása és kvantitatív meghatározása természetes állapotú mintákból.
- 3./ A teljes kémiai speciáció meghatározása, s a minta teljes kémiai szerkezetének jellemzése.

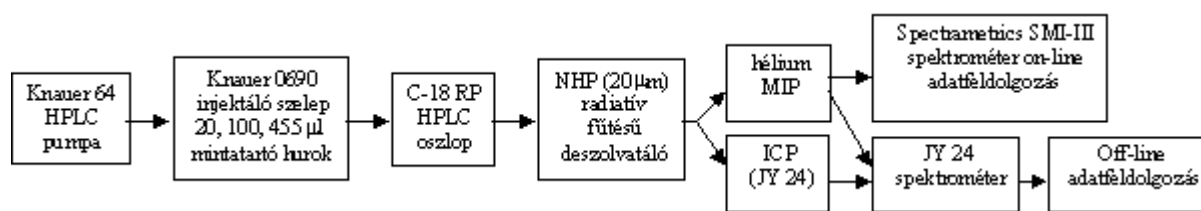
A speciációs analitika ma az első két célkitűzés mentén fejlődik, a teljes speciáció és szerkezet felderítés csak kivételes esetben indokolt és lehetséges. A speciációs analitika 1. és 2. célkitűzése egyaránt megköveteli az elemanalitikai módszerek fejlesztését. Míg az első célkitűzés a nagy kimutatási képességű sokelemes módszerek fejlesztését igényli, a 2. célkitűzés a kapcsolt technikák kifejlesztésével, azaz elválasztási módszerek és elemspecifikus detektálási módszerek összekapcsolásával teljesíthető leghatékonyabban. E fejezetben a MIP-AES HPLC-elválasztáshoz kapcsolt elemspecifikus detektorkénti alkalmazási lehetőségét mutatom be egy konkrét speciációs analitikai probléma, a Cr(III)/Cr(VI) specieszek meghatározásán keresztül.

A MIP-AES a gázkromatográfiában jól bevált elemspecifikus detektor. Folyadék kromatográfiás detektorként való alkalmazásáról azonban alig találhatunk adatokat, az oldatporlasztásos mintabevitel kis hatásfoka és technikai nehézségei miatt. A nagynyomású hidraulikus porlasztás (NHP) az általam kifejlesztett radiatív fűtésű deszolvatáló rendszerrel lehetővé tette vizes oldatok jó hatásfokú mintabevitelét a toroidális argon-MIP és diffúz hengersizmetrikus hélium-MIP sugárforrásokba (4.4.2.4. fejezet). E mintabeviteli metodika lehetőséget teremtett a MIP-AES elemspecifikus detektálás HPLC elválasztó rendszerrel való on line kapcsolására is. Fémek és félfémek különböző vegyérték állapotú formáinak elválasztására a folyadék kromatográfia sokféle lehetőséget kínál, szerves komplexképző és ionpároképző reagensek segítségével a szelektivitás jelentősen fokozható.

A modell feladatként választott Cr(III)/Cr(VI) speciáció megoldására korábban a meglehetősen időigényes extrakció [502], nyomgyűjtő csapadék leválasztási [285], ioncserélő [238] és elektrokémiai [299] módszereket alkalmazták, amelyeket később egyre inkább az atomspektroszkópiai detektorokkal kapcsolt flow injection (FIA) és HPLC elválasztásokkal helyettesítettek. FIA-FAAS [115]; FIA-ICP-AES [114]; HPLC-FAAS [386]; HPLC-ICP-AES [384] és HPLC-ICP-MS [387] kapcsolásokról egyaránt találhatók közlemények. Az irodalomban közölt sokféle elválasztási technika közül a Posta et al. [386] által FAAS detektálással kapcsolt HPLC módszert választottuk a MIP-AES detektálással való összekapcsolási teljesítőképességének tesztelésére

A Cr(III)/Cr(VI) elválasztása ez esetben a (VI) oxidációs fokú krómot tartalmazó kromát ionok szerves ionpár-képző komplex formába alakításán alapul. Az ionpár-komplex fordított fázisú HPLC oszlopon megkötődhet, míg a Cr(III) kationforma az oszlopon retenció nélkül áthalad. A megkötött ionpár-komplex metanol/víz elegyével eluálható. E metodika alkalmazásakor már relatíve csekély szerves oldószer tartalmú eluenssel jó elválasztás érhető el, s így a MIP szerves oldószergőz terhelése is mérsékelhető. A HPLC elválasztást a nagynyomású hidraulikus porlasztó alkalmazásaival kapcsoltam a MIP-AES detektorhoz, s az elválasztás körülményeit a MIP anyagáram terhelhetőségét figyelembe véve optimalám. A kidolgozott eljárás teljesítőképességét összehasonlítottam az optimált elválasztó rendszerhez kapcsolt MIP-AES, illetve ICP-AES detektor alkalmazásakor. Összehasonlítottam a kétféle sugárforrás alkalmazása esetén mutatkozó zavaró mátrixhatásokat és kalibrációs problémákat is.

A HPLC-NHP-MIP(ICP)-AES mérőrendszer összeállítása



A MIP-AES mérőrendszerben a Feuerbacher gyártmányú GMW 24-DR 302 generátort és a hozzá tartozó 15 mm hengermagasságú TM (010) rezonátort használtam, kvarc kisülési csővel ($\varnothing_{\text{külső}} = 5 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{belső}} = 3 \text{ mm}$). Előkísérleteim során kiderült, hogy a MIP stabilitását az eluensből származó szerves oldószergőz (jelen esetben metanol) erősen befolyásolja. A toroidális argon-MIP forma instabillá vált, ha az eluens metanol tartalma meghaladta az 5 térfogat százalékot. A diffúz hélium-MIP stabilitása az eluens 35-40 térfogat % metanol tartalmáig fenntartható volt. Ezért e vizsgálatokban a továbbiakban csak a hélium-MIP gerjesztést alkalmaztam. A stabil diffúz kisülés fenntartásához azonban ez esetben a bemenő teljesítményt esetenként 180-200 W értékre kellett növelni. A hélium plazma fenntartó gáz egyben a vivőgáz szerepét is betöltötte. A diffúz hengerszimmetrikus kisülési formát $0,3 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hélium árammal kellő stabilitással fenn lehetett tartani. Az injektálós mintabevitel és a kromatográfiás elválasztás tranziens jelképződést eredményez. Színképdetektálásra kvarcszál optikai csatolással a 4.5.2. fejezetben leírt módon a Jobin Yvon JY-24 ICP-atomemissziós spektrométert használtam. A MIP-AES méréshez a Cr 357,8 nm vonalának megfelelő hullámhosszon a vakértéket 3s integrálási időszakokban folyamatosan regisztráltuk, s az injektálás hatására keletkező tranziens jeleket szoftver úton tároltuk. A kiértékelést ez esetben a csúcsmagasság utólagos leolvasása alapján végeztem. A későbbi kísérletek folyamán megoldottam a 4.5.4. fejezetben leírt módon a MIP-AES és a SPECTRAMETRICS SMI-III echelle spektrométer közvetlen illesztését, amelyhez a kromatográfiás jelfeldolgozásra alkalmas szoftvert is kifejlesztettünk. A kidolgozott és optimált elválasztási módszert összehasonlítás céljából ICP-AES detektálással is összekapcsoltam. Ez esetben az NHP-ben $0,6 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon vivőgázzal keletkező és deszolvatált aeroszol áramot, az ICP porlasztó egységét kiiktatva

közvetlenül az ICP-torch porlasztógázáram bevezetéséhez kapcsoltam. $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ burkológáz, $12 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ plazmagázáram és 1125 W bemenő teljesítmény mellett az ICP kellő stabilitással működött az alkalmazott eluens összetétel mellett. E mérésekhez a Cr 267,711 nm vonalát használtam.

Cr(III)/Cr(VI) elválasztáshoz alkalmazott eszközök és anyagok

A HPLC elválasztáshoz a 4.4.2.4. fejezetben leírt nagynyomású hidraulikus porlasztót használtuk a pumpa és NHP porlasztófej közé beiktatott C18 oszloppal. A mintához adagolt tetrabutil-ammónium-acetát (TBAAc) reagens a CrO_4^{2-} ionokkal ionpár-komplexet képez, a Cr^{3+} kation nem lép reakcióba, s így késleltetés nélkül áthalad az oszlopon. Metanolos elució esetén a Cr-(VI) forma jelentős késéssel halad át az oszlopon.

HPLC-oszlop: BST Rutin C-18 RP kolonna (10 cm hosszú, 4 mm átmérőjű).

Az eluens összetétele: $10\text{-}20\%$ metanol, $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ TBAAc,
 $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ammónium-acetát, $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$.

Az eluens áramot $1\text{-}1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ tartományban változtattam. A minta bemérésére 20 μl , 100 μl és 455 μl térfogatú hurkok alkalmazását vizsgáltuk meg.

Kalibráló oldatok készítése: A Cr(III) tartalmú oldatokat $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ só $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú salétromsavban történő feloldásával, a Cr(VI) tartalmú oldatokat K_2CrO_4 vízben való oldásával készítettük. Az elválasztások kalibrálásához mindkét oldatban $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ értékre állítottuk be az ionpárképző TBAAc koncentrációját.

Valamennyi oldatunkat analitikai tisztaságú vegyszerekből, kétszer desztillált ionmentesített vízből készítettük.

Kromatográfias jelképződés, kalibráció

A HPLC-NHP-MIP(ICP)-AES rendszer összeállítását, optimalizálását a 4.4.2.4. fejezetben leírt NHP-mintabetáplálási módszerből kiindulva végeztem. Ennek megfelelően NHP-MIP(ICP)-AES rendszerben víz eluenst alkalmazva megvizsgáltam a Cr(III) és Cr(VI) specieszek jelképződését befolyásoló hatásokat 20 μl térfogatú bemérő hurkot alkalmazva, amely a MIP anyagáram terhelhetősége és a kialakuló tranziens jelek csúcsmagasság-mérésen alapuló kiértékelése szempontjából optimálisnak bizonyult. Ezt követően a HPLC oszlopot a rendszerbe beiktatva az elválasztás szempontjából optimaltam az eluens metanoltartalmát az ionpár-komplexbépző jelenlétében a csúcsmagasság mérésen alapuló kiértékeléssel. E mérések során színképdetektálásra a Jobin Yvon JY 24 spektrométert használtam, s így az ICP-AES és a MIP-AES detektálás eredményei is közvetlenül összehasonlíthatók voltak. A kromatográfias jelképződést befolyásoló hatások részletesebb és rendszeres vizsgálatát a később kialakított és kromatográfias kiértékelő szoftverrel is ellátott Spectrametrics SMI-III spektrométerre alapozott detektáló rendszerrel tudtam elvégezni. Emiatt a két különböző spektrométerrel kapott mérési adatok közvetlenül nem hasonlíthatók össze, ezért a most következő tárgyalásban a bemutatott ábrák és táblázatok feliratán mindig feltüntetem a színképdetektálásra használt spektrométer jelét is (JY 24 vagy SMI-III). Ily módon a jelképződést befolyásoló hatások értékelését nem időrendi, hanem az alábbi logikai sorrendben összefoglalva tudom ismertetni:

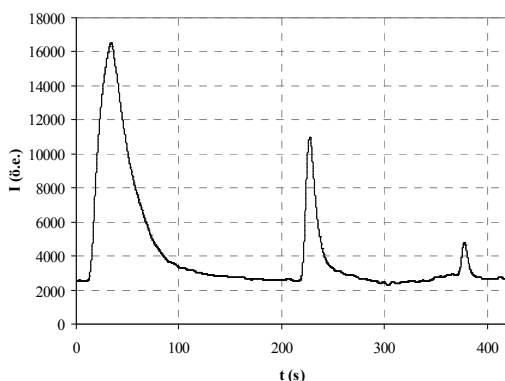
1. A mintabemérő hurok térfogatának (20 μl , 100 μl , 455 μl) hatása az NHP-MIP-AES rendszerben víz eluens alkalmazásakor.
2. A két króm-ionforma (Cr^{3+} illetve CrO_4^{2-}) hatása az NHP-(MIP/ICP)-AES rendszerben víz eluens alkalmazásakor.
3. Könnyen ionizálható elemek (K, Na, Ca) hatása a két króm-ionforma jelképződésére az NHP-(MIP/ICP)-AES rendszerben víz eluens alkalmazásakor.
4. Az eluens metanoltartalmának hatása az NHP-MIP-AES rendszerben.

5. A TBA-Ac szerves komplexképző hatása az NHP-MIP-AES rendszerben.
6. A TBA-kromát ionpár-komplex visszanyerése a HPLC-NHP-MIP-AES rendszerben.

E vizsgálatok során a csúcsmagasság illetve a görbe alatti terület meghatározásán alapuló kiértékelési módszert azon esetekben tudtam összehasonlítani, amikor ezt az aktuálisan rendelkezésemre álló mérőrendszer lehetővé tette számomra.

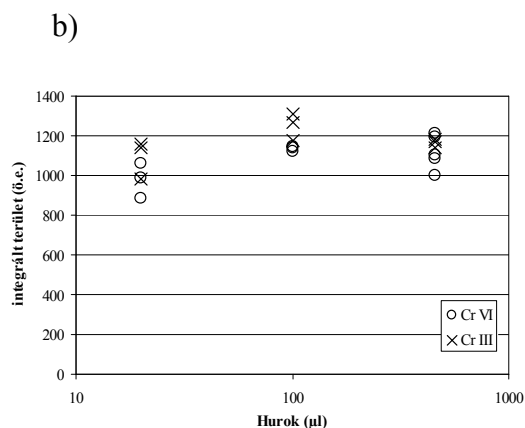
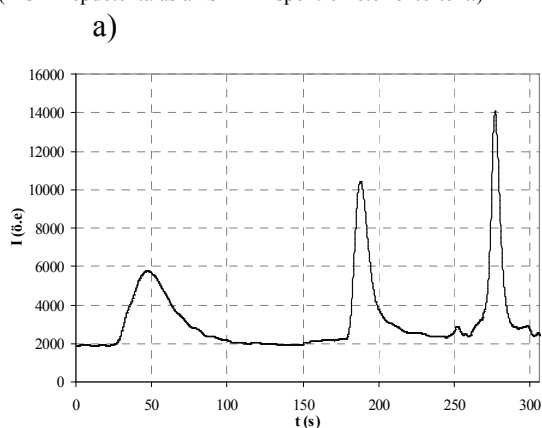
1. A bemérő hurok térfogatának hatása a jelképződésre

Az 58. az és 59.a ábrán látható az NHP-MIP-AES rendszerben a jelképződés lefutása, amikor a víz eluensbe különböző térfogatú bemérő hurkokat (455 μ l, 100 μ l, 20 μ l) használva, azonos koncentrációjú (5 ng/ μ l), illetve azonos mennyiségű (500 ng) Cr(VI)-tartalmú oldatokat injektáltam. Az ábrák alapján megállapítható, hogy csúcsmagasság mérés esetén a legkisebb hurokméret (20 μ l) alkalmazása a legkedvezőbb. A görbe alatti területeket meghatározva (59.b ábra) viszont látható, hogy a 100 μ l hurokméret esetén kapjuk a legnagyobb jelet legkisebb szórással. E tapasztalatokat is figyelembe véve kvantitatív méréseket az esetek többségében 20 μ l-es mintabemérő hurokkal végeztem, amely elfogadható pontossággal egyaránt lehetővé tette a csúcsmagasság mérése illetve a görbe alatti terület meghatározása alapján végzett kiértékelést is.



58. ábra. Azonos Cr(VI) koncentrációjú oldatok különböző térfogatú (455 μ l, 100 μ l, 20 μ l) bemérő hurkokból történő injektálásával kapott tranziens jelek az NHP-MIP-AES rendszerben.

(A szinképetektálás az SMI-III spektrométerrel történt.)



59. ábra

a) Azonos mennyiségű krómot tartalmazó Cr(VI) oldatok különböző térfogatú (455 μ l, 100 μ l, 20 μ l) bemérő hurkokból történő injektálásával kapott tranziens jelek az NHP-MIP-AES rendszerben.

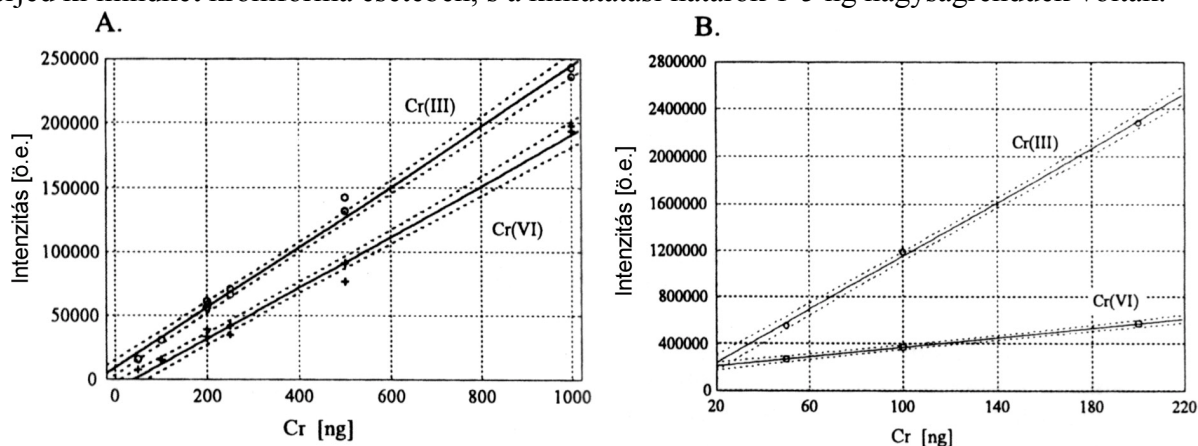
(A szinképetektálás az SMI-III spektrométerrel történt.)

b) Az 500 ng krómot tartalmazó tranziens jelek görbe alatti területének változása a hurokméret függvényében.

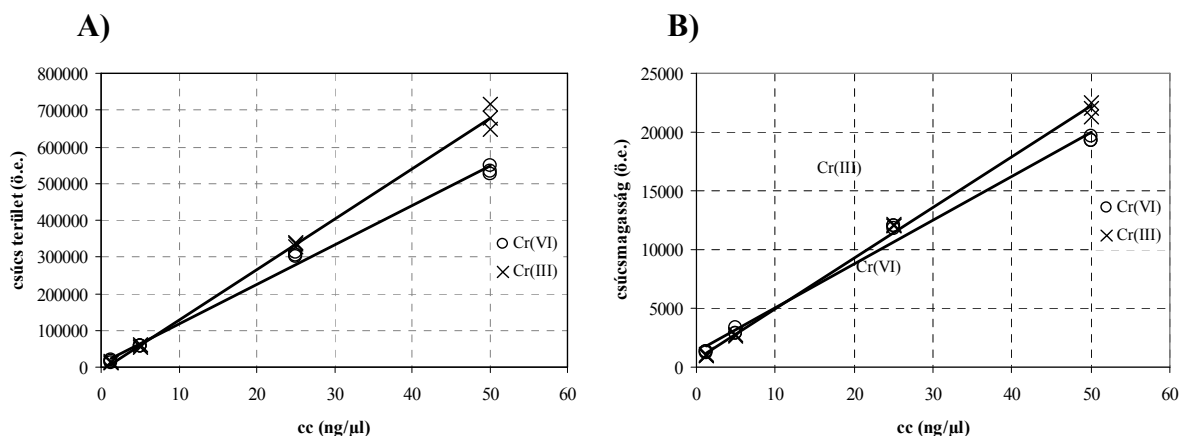
(A szinképetektálás az SMI-III spektrométerrel történt.)

2. A króm ionforma (Cr^{3+} illetve CrO_4^{2-}) hatása a jelképződésre vizes közegben

A 60. ábrán láthatók az NHP-(MIP/ICP)-AES rendszerben vizes közegben 20 μl Cr(III) illetve Cr(VI) tartalmú oldat bemérésével csúcsmagasság mérésével felvett kalibráló egyenesek. Látható, hogy mind a MIP, mind az ICP plazmában a CrO_4^{2-} anion-forma kisebb jelet ad, mint a Cr^{3+} kation-forma. Az adott mintabeviteli mód esetén a két különböző kémiai formát tartalmazó aeroszol párolgási és atomizációs sebessége még a nagyobb energiatartalmú ICP-ben is eltérő mértékű, s ez tranziens jelképződés esetén az adott detektálási magasságban jelentős különbségeket okoz. A két forma közötti eltérő jelképződés az NHP-MIP-AES rendszerben a 61. ábra szerint nem küszöbölhető ki a görbe alatti terület alapján végzett értékeléssel sem. Jelintegrálás esetén az NHP-MIP-AES lineáris dinamikus tartománya három nagyságrendre terjed ki mindkét krómforma esetében, s a kimutatási határok 1-5 ng nagyságrendűek voltak.



60. ábra A Cr(III) és a Cr(VI) tartalmú vizes oldatok desztillált víz eluensbe történő injektálásával felvett kalibrációs egyenesek MIP-AES (A), illetve ICP-AES (B) detektálás esetén (A szinkrodetektálás JY24 spektrométerrel, a kiértékelés csúcsmagasság mérésével történt.)



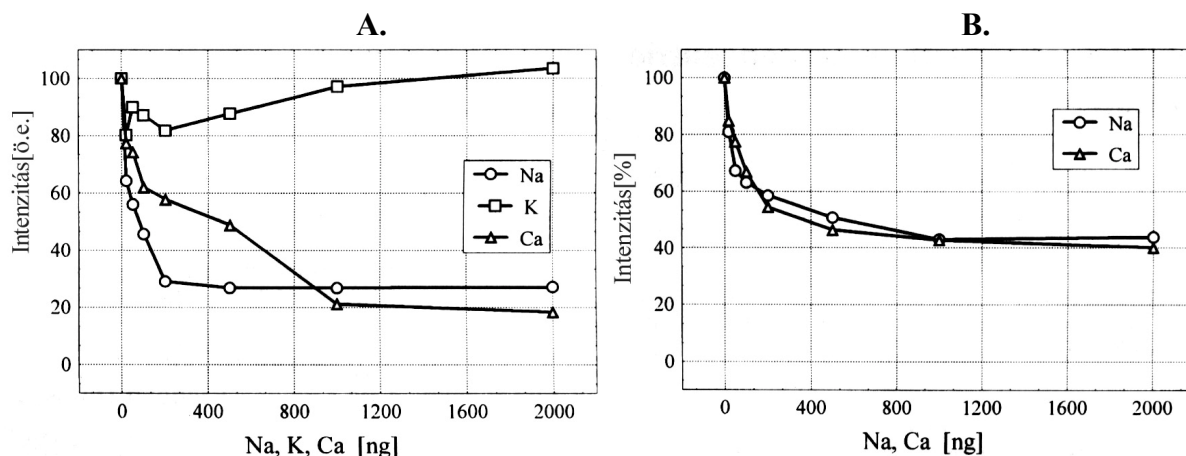
61. ábra A Cr(III) és a Cr(VI) tartalmú vizes oldatok desztillált víz eluensbe történő injektálásával felvett kalibrációs egyenesek az NHP-MIP-AES rendszerben csúcsmagasság (A) és csúcsterület (B) detektálás esetén

(A szinkrodetektálás az SMI-III spektrométerrel történt.)

3. Könnyen ionizálható elemek hatása a jelképződésre

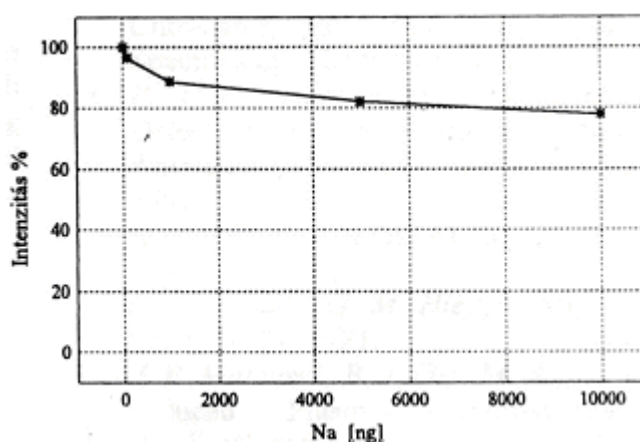
A 20 μl mintához adagolt Na, K és Ca hatását az NHP-MIP-AES detektálással kapott Cr(III) és Cr(VI) csúcsmagasság jelek változására víz eluens alkalmazásakor a 62. ábra mutatja. A

Na és Ca mindkét ionformánál jelentős jelcsökkenést okozott, a K viszont jelnövekedést is okozhat a Cr(III) esetében. A Cr(VI) mintát K_2CrO_4 oldatból készítettem, így ez eleve tartalmazott káliumot. Figyelemre méltó viszont az a körülmény, hogy a jelcsökkenés értéke 400-800 ng alkálifém hozzáadásának hatására elér egy állandó alsó határértéket. A 63. ábrán látható, hogy az NHP-ICP-AES rendszerben kisebb a nátrium hozzáadásakor bekövetkező jelcsökkenés, viszont a jelcsökkenés még nagyobb mennyiségű nátrium hozzáadása után is folyamatos a növekvő nátrium mennyiségek hatására.



62. ábra 200 ng Cr(III) (A), illetve 500 ng Cr(VI) (B) injektálásakor kapott jelek változása Na, Ca és K adagolásának hatására az NHP-MIP-AES rendszerben.

(A szinképdetektálás JY 24 spektrométerrel történt.)

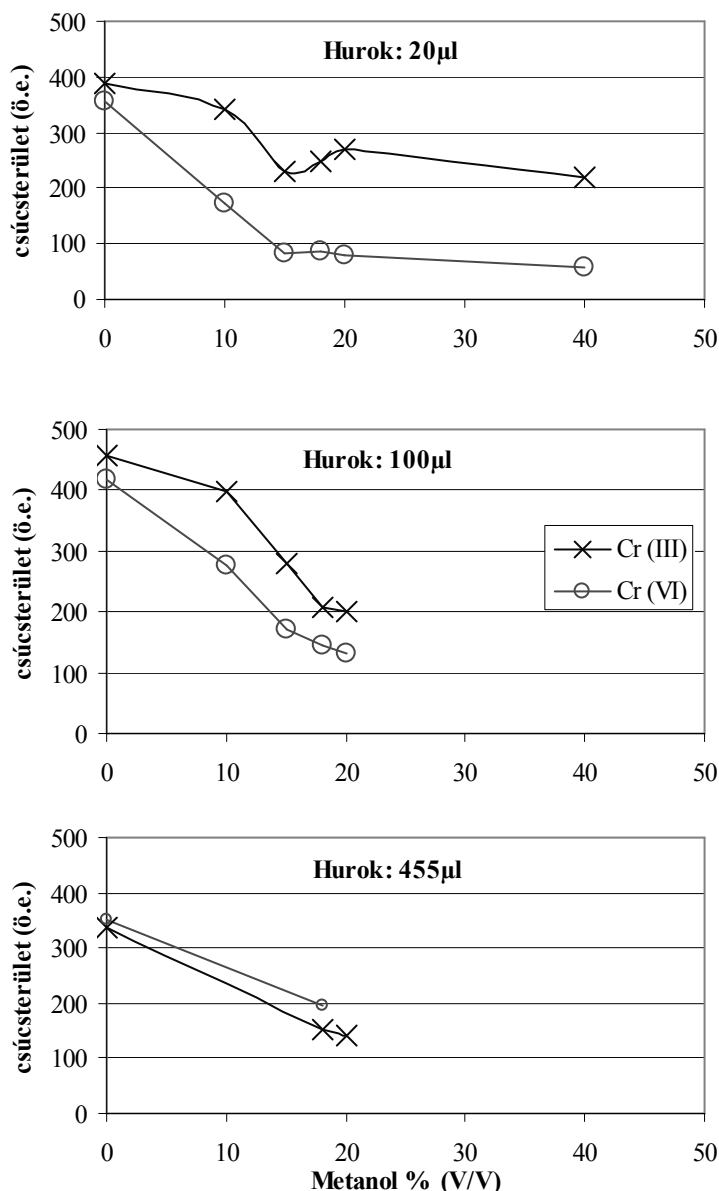


(A szinképdetektálás JY 24 spektrométerrel történt.)

4. Az eluens metanoltartalmának hatása a jelképződésre

A 64. ábrán látható az NHP-MIP-AES rendszerben az eluenshez adott metanol hatása 500 ng Cr(III) illetve Cr(VI) beinjektálása esetén 20, 100 és 455 μ l térfogatú bemérő hurok alkalmazásával. Az adott deszolvatálási hatások mellett jelentős mennyiségű szerves oldószergőz juthat a plazmába. Tapasztalataim szerint a metanolkoncentráció növelése elhangolja a kisülést, s a kisülés stabilitása csak az üreg újrarahangolásával állítható helyre. Emiatt a szerves oldószergőz hatása a háttérsugárzás (vakérték) intenzitására nem követhető, s csak a nettó tranziens Cr-jelek területét lehet egyértelműen összehasonlítani. Látható, hogy a metanolgőz jelcsökkentő hatása erősen függ a hurokmérettől és a króm ionformától is. Kisebb

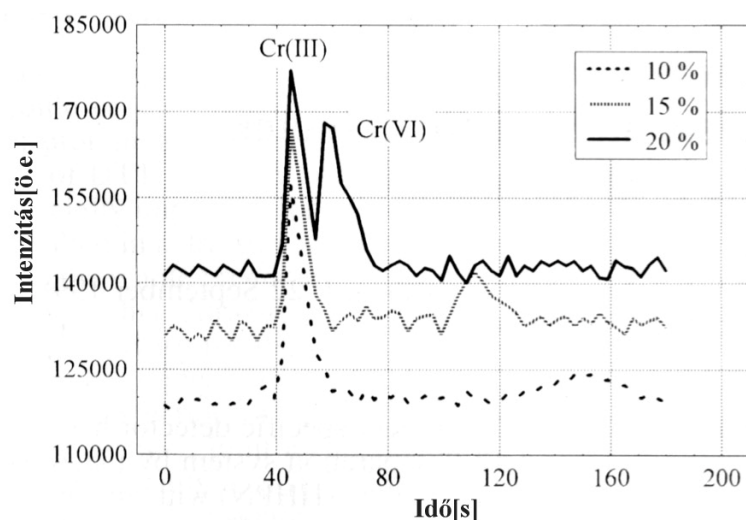
hurokméretek (20 μl és 100 μl) esetén a Cr(VI) jelek sokkal nagyobb mértékben csökkennek a metanol hatására, mint a Cr(III) jelek. Az ábrák alapján 15-20% (V/V) között jelölhető ki az a határ, amelynél az eluens metanoltartalmának növelése már nem okoz további Cr-jelcsökkenést.



64. ábra. Az eluens metanolkoncentrációjának hatása a Cr(III) és Cr(VI) jelek képződésére 20 μl , 100 μl és 455 μl térfogatú bemérő hurkok használata esetén.

(A színeképetektálás az SMI-III spektrométerrel történt.)

A 65. ábrán látható a HPLC-NHP-MIP-AES rendszerben a C-18 oszlopon megvalósítható elválasztás különböző metanoltartalmú eluensekkel 20 μl bemérés esetén. Megállapítható, hogy az elválasztás szempontjából a minimálisan 15% (V/V) metanoltartalom tekinthető optimálisnak. 20% (V/V) metanoltartalom mellett a Cr(III) és Cr(VI) elválasztása már nem tökéletes, 10% (V/V) metanoltartalom mellett viszont a Cr(VI) leoldása már nagyon elhúzódik, a jel kiszélesedik és ellaposodik.

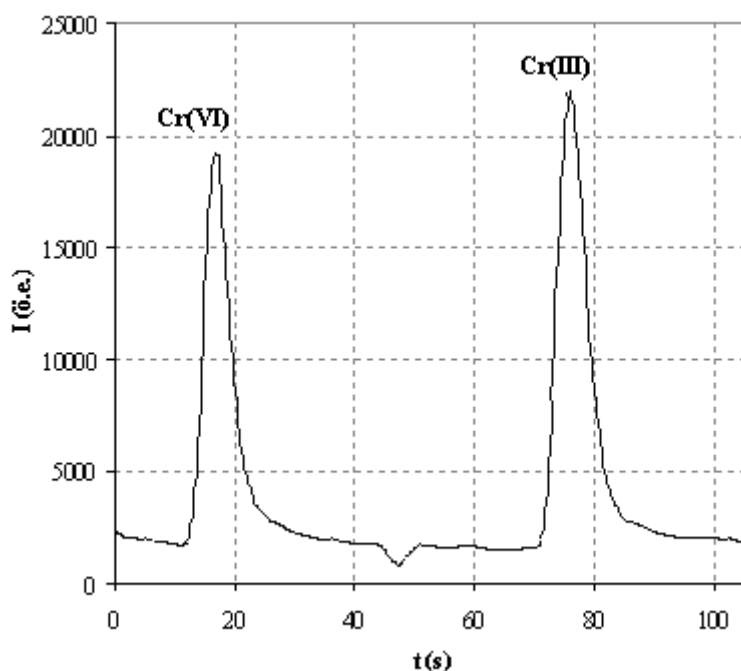


65. ábra Az eluens metanol tartalmának hatása a Cr (III)/Cr (VI) elválasztására a HPLC-NHP-MIP-AES rendszerben
(az ábrán a jobb áttekinthetőség érdekében alapvonal eltolást alkalmaztam)

A 20 µl-es hurokba 50 ng Cr(III) és 50 ng Cr(VI) tartalmú oldatot mértünk be, a szinképdetektálás JY 24 spektrométerrel történt.

5. A szerves komplexképző (TBA-Ac) hatása a jelképződésre

A 66. ábrán látható az NHP-MIP-AES rendszerben a Cr(III) és Cr(VI) tartalmú mintához $3 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³ koncentrációban adott TBA-Ac hatása a jelképződésre desztillált víz eluens alkalmazásakor. A Cr(VI) esetében észlelhető jelcsökkenés az ionpár komplex párolgásának és atomizációjának nagyobb energiaigényével értelmezhető.

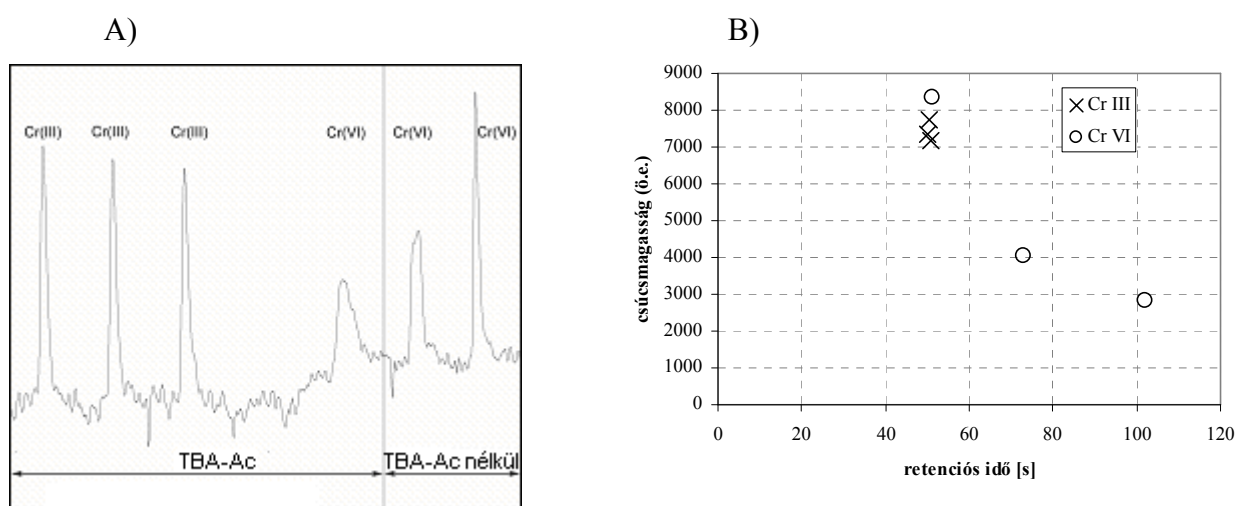


66. ábra. A mintához $3 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³ koncentrációban adagolt TBA-Ac reagens hatása a Cr(III) és Cr(VI) jelek képződésére desztillált víz eluens esetén az NHP-MIP-AES rendszerben.

(A 20 µl-es bemérő hurokba 500 ng Cr(III) illetve Cr(VI) tartalmú oldatot mértünk be. A szinképdetektálás az SMI-III spektrométerrel történt.)

6. A TBA-Cr(VI) ionpár komplex visszanyerése a C-18 HPLC oszlopról

A 65. ábrán látható, hogy a TBA-Cr(VI) ionpár leoldása az oszlopról nagymértékben függ az eluens metanoltartalmától a HPLC-NHP-MIP-AES rendszerben. A visszanyerés hatásfokának meghatározása a Cr(VI) jel kiszélesedése és ellaposodása miatt csak a jelintegrálásra képes mérőrendszerrel vált lehetségessé. Ehhez elvileg azonos Cr(VI) tartalmú oldat injektálásával az oszlop kiiktatásával mérhető MIP-AES Cr(VI) jelet kellene megmérni, mint a 100%-os leoldási hatásfoknak megfelelő értéket. Az oszlop kiiktatása azonban megváltoztatja az áramlási viszonyokat, s így megváltozik a plazmába jutó anyagáram terhelés (oldószergőz, analit), s ez elhangolja a MIP-kisülést. Az újrarahangolás után viszont már nem lesznek azonosak a mérési körülmények, ezért a közvetlen összehasonlítás nem lehetséges. A visszanyerés hatásfokának meghatározására emiatt közvetett módszert alkalmaztam. A HPLC oszlopot a rendszerben hagyva először meghatároztam az oszlopon kölcsönhatásba nem lépő 500 ng Cr(III) jel retenciós idejét (injektálás és csúcsmagasság elérése között eltelt idő) és integrált értékét. Ezt követően ugyanezen értékeket ugyanilyen mennyiségű Cr(VI)-oldat injektálásával is meghatároztam. Ezután kicseréltem az eluenst változatlan metanoltartalommal, de elhagytam belőle a TBA-Ac komplexképzőt és a puffert, majd újabb 500 ng Cr(VI)-ot (TBA-Ac nélkül) tartalmazó oldatot injektáltam többször a rendszerbe. A 67. ábrán látható, hogy az ionpár-képző komplex egyetlen újabb injektálás és jelképződési ciklus alatt kimosódik a rendszerből, s a második Cr(VI) injektálás után a retenciós idő lecsökken a Cr(III) jelnél tapasztalt értékre, miközben a Cr(VI) jel csúcsmagassága is gyakorlatilag eléri a Cr(III) jel nagyságát.



67. ábra

a) Azonos mennyiségű krómot (500 ng) tartalmazó mintaoldatok injektálásával kapott Cr(III) és Cr(VI) kromatográfiás jelek a HPLC-NHP-MIP-AES rendszerben a TBA-Ac ionpár-komplekképző reagens jelenlétében és elhagyása esetén.

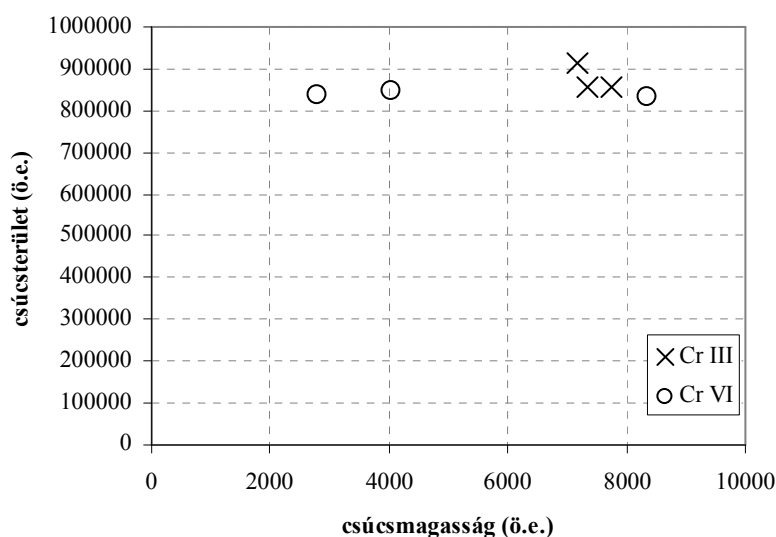
b) A Cr(III) és Cr(VI) kromatográfiás jelek csúcsmagasságának változása a retenciós idő függvényében a HPLC-NHP-MIP-AES rendszerben.

(A szinképdetektálás az SMI-III spektrométerrel történt.)

(A szinképdetektálás az SMI-III spektrométerrel történt.)

A 68. ábrán az is látható, hogy a görbe alatti területek a Cr(VI) jelek esetében eközben gyakorlatilag nem változnak, s így elvileg elfogadható az a megállapítás, hogy az adott körülmények között a Cr(VI)-TBA komplex visszanyerése az oszlopról megközelíti a 100%-ot. Ugyanakkor az is megfigyelhető és igazolható, hogy a HPLC-NHP-MIP-AES rendszer teljes

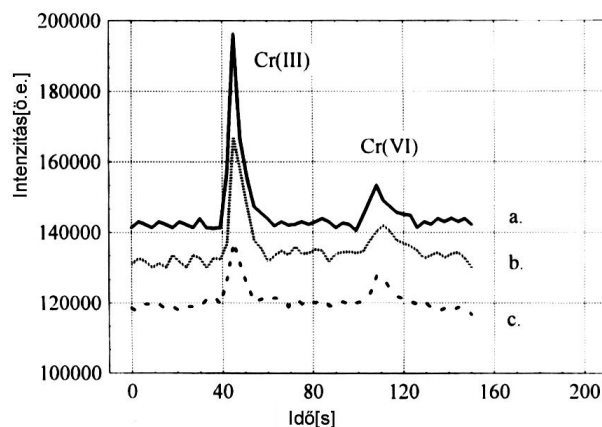
kiépítése és valamennyi reagens (TBA-Ac, metanol stb.) jelenléte esetén azonos mennyiségű krómot tartalmazó Cr(VI)-oldat injektálása hatására keletkező jelek csúcsmagassága és görbe alatti területe is szignifikánsan kisebb, mint a Cr(III) esetében kapott érték. Ez a különbség azonban a Cr(VI) párolgását és atomizációját hátráltató hatásoknak tulajdonítható, nem pedig a Cr(VI) nem teljes visszanyerésének.



68. ábra. Azonos mennyiségű krómot (500 ng) tartalmazó mintaoldatok injektálásával kapott Cr(III) és Cr(VI) kromatográfiás jelek görbe alatti területének változása a HPLC-NHP-MIP-AES rendszerben.

(A szinképedetektálás az SMI-III spektrométerrel történt.)

A 69. ábrán a két formából egyenlő mennyiségeket tartalmazó minták kromatogramjai láthatók a HPLC-NHP-MIP-AES rendszerben felvéve. Az optimált körülmények között az elválasztás összes időtartalma 150 s az injektálás pillanatától számolva. A Cr(III)-jel éles, rövid lefutású, a Cr(VI)-jel elhúzódó és kisebb csúcsmagasságú. Ez a különbség az oka a két krómformával felvett kalibrációs egyenesek eltérésének is. Mind MIP-AES, mind pedig ICP-AES detektálás esetén a Cr(VI) formával felvett, csúcsmagasság mérésen alapuló kalibrációs egyenes meredeksége sokkal kisebb, mint a Cr(III) formáé (70. ábra). Az eltérések nemcsak a vizes oldatban is észlelhető eltérő párolgással és atomizációval magyarázhatók. A Cr(VI) párolgásának és atomizációjának mértékét ugyanis tovább csökkenti az ionpárkomplex formában történő plazmába juttatása. Emellett az elhúzódó elúció miatti elhúzódó jelképződés is csökkenti a Cr(VI) jelek csúcsmagasságát. Összegezve e tapasztalatokat megállapítható, hogy a két eltérő krómforma két nagyságrendben lineáris, eltérő meredekségű kalibrációs görbét ad mindkét detektálási mód esetén. MIP-AES detektálással a 3σ koncepció alapján számított kimutatási határok értéke: 13 ng Cr(III), illetve 18 ng Cr(VI). ICP-AES detektálás esetén a kimutatási határok értéke: 200 pg Cr(III), illetve 400 pg Cr(VI).



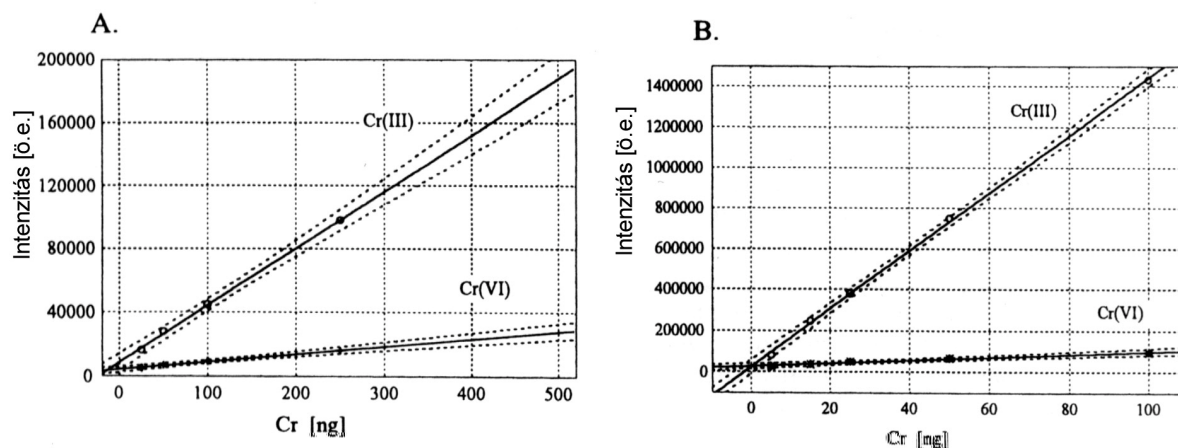
69. ábra A Cr (III)/Cr (VI)-elválasztás kromatogramjai 20 μ l különböző összes krómtartalmú mintákból HPLC-NHP-MIP-AES rendszerrel meghatározva. (Az ábrán a jobb áttekinthetőség érdekében alapvonal eltolást alkalmaztam.)

c). 100 ng Cr (III) + 100 ng Cr (VI)

b). 50 ng Cr (III) + 50 ng Cr (VI)

a). 25 ng Cr (III) + 25 ng Cr (VI)

A szinkrodetektálás JY 24 spektrométerrel történt.



70. ábra A Cr (III)/Cr (VI) meghatározásának csúcsmagasság méréssel felvett kalibrációs egyenesei az optimális elválasztás körülményei között a HPLC-NHP-(MIP/ICP)-AES rendszerben

(A) MIP-AES detektálással, (B) ICP-AES detektálással, JY 24 spektrométerrel mérve.

Következtetések

A bemutatott HPLC-NHP-(MIP/ICP)-AES rendszerekkel megvalósítható a szervetlen Cr-ionok speciációs elemzése. A MIP-AES esetében a vizes oldatokban elérhető kimutatási képességet és dinamikus tartományt azonban csökkenti az, hogy az elválasztáshoz alkalmazott szerves reagensek és szerves eluensek az atomizációt és a jelképződést zavarják, s hatásuk az elválasztott specieszekre eltérő mértékű. Ezek a hatások kisebb mértékben az ICP-AES detektálás esetében is jelentkeznek, ezért a specieszek külön kalibrációja mindkét detektornál szükséges. A MIP-sugárforrás nagy mátrixérzékenysége miatt a reális minták elemzése azonban csak korlátozott körben lehetséges. Az ICP-AES-detektort összekapcsolva a HPLC-NHP mintabeviteli rendszerrel egy kevésbé mátrixérzékeny, tized-ng nagyságrendű abszolút kimutatási határral rendelkező rendszert kaptunk, amely alkalmas volt természetes vízminyakból és talajkivonatokból Cr (III)/Cr (VI) speciációs analízisére. A MIP-AES elemspecifikus detektálási technika azonban még jelentős fejlesztési lehetőségeket tartogat. A $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ nagyságrendű kromatográfiás anyagáram betáplálása nagynyomású hidraulikus porlasztással még

a viszonylag jó hatásfokú deszolvatálás ellenére is a MIP-anyagáram terhelhetőségének felső határához közelít. Így a rendelkezésre álló csekély termikus energia nem elegendő a kellő hatásfokú elpárolgotatáshoz és atomizációhoz.

A néhány éve kifejlesztett mikroporlasztók (például mikrokoncentrikus porlasztó) segítségével azonban a betáplált eluens anyagáram egy-két nagyságrenddel csökkenthető, s ezekhez is jól alkalmazható az általunk kifejlesztett deszolvatálási módszer. További fejlesztéseimet ebbe az irányba folytatom, s így elérhető közelségbe került egy flexibilis, folyadék-kromatográfiás elválasztásokhoz is jól alkalmazható elemspecifikus MIP-AES detektor kifejlesztése. Ugyancsak jelentős javulás érhető el a MIP-AES detektor teljesítőképességében, ha megfelelő felbontású spektrométerhez közvetlenül illesztjük, elkerülve a száloptikai csatolás veszteségeit. A SPECTRAMETRICS SMI-III spektrométert az NHP-MIP rendszerhez csatolva, vizes oldatok injektálásakor víz eluensbe, a króm kimutatási határát jelentősen sikerült javítanom. E rendszerhez tranziens jelfeldolgozásra alkalmas szoftvert fejlesztettünk ki, amellyel a kalibráció már a görbe alatti területek meghatározása alapján végezhető, s így a meghatározás lineáris dinamikus tartományát három nagyságrendre tudtam növelni, s a kimutatási képesség is tovább javult. A Cr(III) esetében 4 ng, a Cr(VI) esetében pedig 1 ng kimutatási határt értem el. Ezek az értékek pedig már lehetővé tették a kifejlesztett HPLC-NHP-MIP-AES alkalmazását felszíni vízminták analízisére. A 8. függelékben foglaltam össze a kifejlesztett módszerek validálásával kapcsolatos adatokat. A közölt eredmények igazolják azt, hogy a kifejlesztett NHP-MIP-AES elemspecifikus detektor alkalmazható HPLC elválasztásra alapozott speciációs analitikai feladatok megoldására. Üzemeltetése kevésbé költséges, mint az induktív csatolású plazmáé, s teljesítőképessége számos gyakorlati feladat megoldásához elegendő.

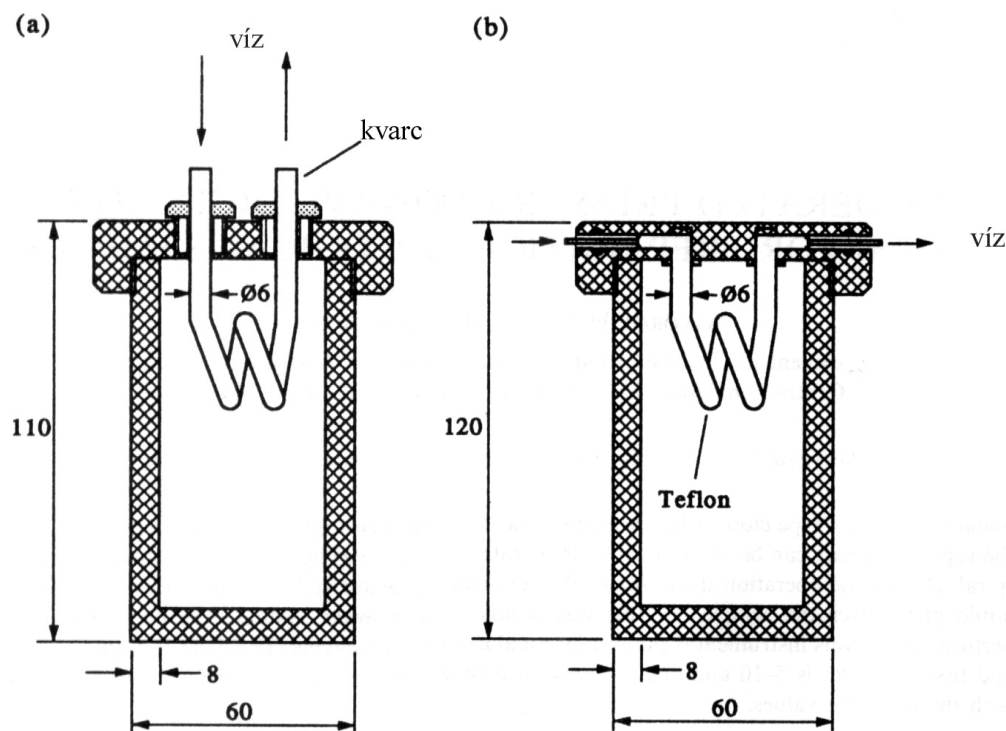
5.5. Mintaelőkészítési módszerek fejlesztése biológiai minták környezetanalitikai és speciációs elemzéséhez

A MIP-AES elemzési módszereket más spektrokémiai elemanalitikai módszerekkel együtt elsősorban biológiai, mezőgazdasági és környezetanalitikai célokra alkalmaztam. Párhuzamosan és több ponton kapcsolódva a MIP-AES módszerek fejlesztéséhez folyamatosan foglalkoztam a mintaelőkészítési és speciációs analitikai módszerek fejlesztésével. A spektrokémiai elemanalitikai módszerek biológiai-környezetvédelmi alkalmazásának kritikus lépése a minta teljes feltárása, illetve a meghatározandó elemi specieszeket megőrző extrakciója. A következő két fejezetben az e téren folytatott módszerfejlesztési kutatásaim eredményét foglalom röviden össze.

5.5.1. Mérsékelt túlnyomáson működő mikrohullámú feltáró berendezés kifejlesztése biológiai minták feltárása

A mikrohullámú energiaközlést biológiai minták nedves feltárásának felgyorsítására Abu-Samra et al. [2] alkalmazták először. Eleinte háztartási célokra készült mikrohullámú melegítő berendezéseket alakítottak át, amelyekben nyitott roncsoló edényeket alkalmaztak, s így gondoskodni kellett az agresszív savgőzök elszívásáról is [2, 39, 362]. A kilencvenes évektől jelentek meg a kereskedelmi forgalomban a zárt, nyomásálló műanyag edénnyel ellátott, vezérelt mikrohullámú energiaközléssel működő roncsoló berendezések [122, 273, 275, 325, 448] (CEM, MILESTONE, etc.). Ezekben a feltárási reakció alatt a nyomás a savkeverék párolgása és a gázfeljődéssel járó reakciók miatt nagymértékben megnő (50-100 bar), s így a hőmérséklet is jelentősen megnő az atmoszférikus forrásponthoz képest [362]. Atmoszférikus nyomáson működő berendezést a PROLABO cég fejlesztett ki, amely a visszafolyós hűtővel ellátott roncsolóedények melegítésére fókuszált mikrohullámú energiaközlést alkalmazott. A nagy nyomáson működő berendezések ugyan rendkívül hatékonyak, azonban a nyomásbiztos rendszer tervezése, s a nyomásvezérelt mikrohullámú energiaközlés jelentősen növeli a költségeket [174, 274]. A nyitott edényben végzett roncsolásnál viszont mindig fenáll a veszteségek és kontamináció veszélye. E probléma feloldására kerestem olyan egyszerű zárt

edényben megvalósítható mikrohullámú roncsolási technikát, amelyben a roncsolás alatti túlnyomás költséges vezérlő berendezés nélkül is mérsékelt értéken tartható, s ugyanakkor egyszerűen kezelhető. Olyan új típusú teflonbombát konstruáltam, amelyben a gőznyomás ellenőrizhetetlen növekedését a teflonbomba zárt légterébe bevezetett hűtőspirállal előztem meg (71. ábra). A vízhűtés hatékonyabb volt kvarc hűtőspirál alkalmazásakor, de hidrogénfluoridos feltárásokhoz teflon hűtőcsövet is alkalmaztam. Ez az edényzet alkalmazható a hűtővíz bevezetésére megfelelő csatlakozókkal ellátott háztartási mikrohullámú sütőkben is, de speciális erre a célra tervezett vezérelt mikrohullámú energiaközléssel ellátott berendezéssel kereskedelmi forgalomba is került. A kifejlesztett berendezés leírását a [219, 220, 333] közlemények tartalmazzák. A feltárás hatékonyságát háztartási mikrohullámú sütőben kvarc hűtőspirállal ellátott teflonbombában végzett feltárások eredményeivel szemléltetem.



71. ábra Belső hűtésű teflon bomba mikrohullámú feltárásához

(a) kvarc hűtőspirállal, (b) teflon hűtőspirállal.

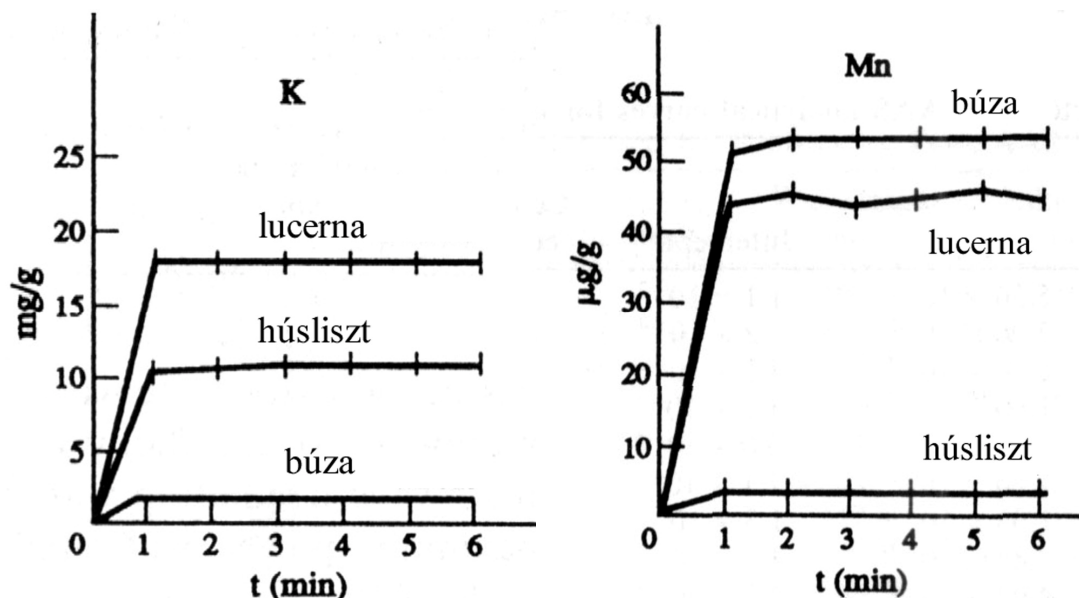
Mikrohullámú berendezés

A háztartási célra készült 25 literes mikrohullámú sütőt négy belső hűtésű teflonbomba elhelyezésére tettem alkalmassá. A hátlapon két 1 cm átmérőjű lyukat fűrtünk a hűtővíz bevezető és kivezető gyűjtőcsöveinek a számára. A 2,45 GHz frekvencián működő berendezés teljesítménye négy fokozatban szabályozható (maximum 550 W). A négy teflonbombát a mikrohullámú tér maximális energiasűrűségű pontjain helyeztük el. A minimálisan $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ áramlási sebességű hűtővizet szilikon gumicsöveken vezettük a kvarc spirálhoz.

A feltárás kinetikája

0,5 g légszáraz homogenizált mintát mértünk be a teflonbombába, majd hozzáadtunk 10 cm^3 65%-os nagy tisztaságú salétromsavat és 5 cm^3 H_2O_2 -t. Néhány perces gázfejlődés után a bombát hozzácsavartuk a hűtőspirállal ellátott fedélhez, megindítottuk a hűtővizet, s a mikrohullámú besugárzást a maximális folyamatos 550 W teljesítményre állítva megindítottuk. A feltárás befejezése után az energiaközlést megszüntetve, 1-2 perces hűtés után a bombát a fedélről lecsavartuk, s a feltárt oldatot 25 ml-es mérőlombikba vittük át. Minden minta anyaghoz előkísérletekkel kell meghatározni az optimális feltárási időt. A feltárt oldatok spektrokémiai módszerekkel (FAAS, ICP-AES, MIP-AES) közvetlenül elemezhetők. A feltárás kinetikáját a

lucerna, búzaliszt és hús minták segítségével vizsgáltuk. Minden egyes feltárási idővel öt ismételt feltárást végeztünk, s az oldatok makro- és mikroelem tartalmát FAAS módszerrel mértük. Példaként a kálium és mangán meghatározások eredményeit mutatom be (72. ábra). Látható, hogy 3-6 perc alatt a feltárási végbemegy, a mért koncentrációk eléri a görbe telítési szakaszát. Teflon hűtőspirál alkalmazásakor a feltárási időt növelni kell, tapasztalataink szerint ilyenkor a görbe 10-13 perc alatt éri el a telítési szakaszt.



72. ábra A feltárt oldatok oldatok K, illetve Mn tartalmának változása a feltárási idő függvényében lucerna, búzamazag és húsliszt minták roncsolásakor

Következtetések

A belső hűtésű teflonbomba hatékony eszköznek bizonyult biológiai minták mikrohullámú feltáráására. 5-15 perc alatt elérhető a teljes feltárási. A berendezés üzemeltetése egyszerű és biztonságos. A hűtőspirálon megvalósuló belső reflux a nyomást a zárt bombában mérsékelt értéken (150-300 kPa) tartja. A folyadék fázis folyamatos megújulása a minta felett elősegíti a roncsolási reakciót. Hiteles anyagminták optimált körülmények között végzett feltárási után kapott elemzési eredmények jól egyeznek a bizonyított értékekkel [220]. A 9. függelék tartalmazza a kifejlesztett módszer validálására vonatkozó részletes adatokat.

5.5.2. Üledék- és talajminták nehézfém-tartalmának környezeti mobilitás szerinti frakcionálására alkalmas szekvens extrakciós módszer kidolgozása szuperkritikus CO₂ és szubkritikus H₂O oldószerekkel.

Talajok tápelemtartalmának vizsgálatában a biológiai hozzáférhetőség szerinti frakcionálás több mint száz éves múlttal visszatekintő hagyományos eljárás. A teljes tápelemtartalom növények számára felvehető formájának becslésére egylépéses extrakciós módszerek alakultak ki és terjedtek el, amelyeket a növény táplálási szaktanácsadó rendszerek igényei szerint szabványosítottak [213]. Talajok és üledékek elemtartalmának környezet-toxikológiai jellemzése azonban más megközelítést igényel: a kockázat becslésben az adott elemnek a környezetben különböző mértékben mobilizálható frakcióit kell meghatároznunk. Magyarországon erre a célra olyan szabványosított eljárást fejlesztettek ki, amelyben különböző extrahálószerrel (víz, EDTA, HNO₃/H₂O₂, királyvíz) az eredeti talaj (üledék) minta különböző részleteit kezelik [313]. Ez a megoldás eltér az Európai Unió ajánlásaitól, s emellett értelmezési kérdéseket is felvet. Az Európai Unióban a Community Bureau of Reference (BCR) ajánlása nyomán erre a célra a Tessier [470] által kifejlesztett

hétlépéses szekvens extrakció egyszerűsített háromlépéses formáját ajánlják [485], s forgalomba hoztak ehhez alkalmazható hiteles üledék anyagmintát is (CRM 601). A 19. táblázatban összefoglaltam a Magyar Szabvány és a BCR ajánlás szerinti eljárás menetét és információ-tartalmát.

A BCR ajánlás követése lehetővé teszi a minta elemtartalmának kémiai információt is nyújtó csoportosítását, azonban nem ad lehetőséget az egyes elemi specieszek eredeti formájának meghatározására. A módszer validálása és a hibák csökkentése mindmáig intenzív vizsgálatok tárgyát képezi, mivel környezet és egészségvédelmi intézkedések nem alapozhatók vitatható analitikai eredményekre. A teljes eljárás nagyon időigényes (3-4 nap), s alkalmazása jól képzett gyakorlott személyzetet igényel. Folyami üledékek vizsgálatában az eljárás megismételhetősége és reprodukálhatósága jónak bizonyult, de iparilag szennyezett talajok esetében az eredmények már kevésbé voltak megbízhatók a minta mátrix heterogenitása miatt [121]. A Magyar Szabványban leírt egylépéses eljárások közül egyedül a tiszta vizes extrakcióhoz rendelhető egyértelmű kémiai információ, amely elvileg lehetőséget teremt egyes specieszek eredeti állapotú kioldására is. A tapasztalatok szerint azonban a vizes kioldás technikai nehézségekkel jár, s hatékonysága is csekély. Az összes mobilizálható elemtartalom meghatározásához a szabvány a $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ elegyével végzett roncsolásos extrakciót ajánlja. Ez az eljárás tapasztalataink szerint alkalmas környezetszennyezés hatására bekövetkező elemfeldúsulások kimutatására, de kockázatbecslésre csak megszorításokkal alkalmazható mivel az eredeti elemi specieszekről nem ad információt. Így a Gödöllő-Isaszeg között tőrendszerben a tavak üledékében e módszerrel ki tudtam mutatni a tavakba vezetett tisztított szennyvízből származó elemfelhalmozódásokat [212], azonban a felhalmozódott elemek mobilizálódásának esélyeiről, s a jelenlevő toxikus specieszformákról nem kaptam információt.

19. táblázat

A Magyar Szabvány szerinti egylépéses extrakciós módszerek, illetve az EU-BCR által ajánlott háromlépcsős extrakciós módszer üledékek és talajok speciációs elemzésére.

Extrahálószer/eljárás	Információ
MSZ-21470-50 (1998)	
minta+ H_2O	vízoldható (mobilis) elemtartalom
minta+ $0,02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ EDTA}/$ $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{OAc}$	felvehető (növényi) elemtartalom
minta+ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ roncsolás	összes mobilizálható elemtartalom
minta + királyvizes roncsolás	összes elemtartalom (szilikátok nélkül)
BCR háromlépcsős szekvens, extrakció	Kémiai információ
lépés: minta + $0,11 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HOAc}$	kicserélhető és karbonátokhoz kötött elemtartalom
lépés: 1. lépés maradéka + $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (pH = 2)	redukálható (vas) mangán oxo-hidroxidokhoz kötött elemtartalom
lépés: 2. lépés maradéka + $8,8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}_2$ roncsolás + $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{OAc}$ (pH = 2)	oxidálható (pl. szulfidokhoz és szerves anyagokhoz kötött) elemtartalom

A kockázat becsléshez ezért olyan megoldást kerestem, amely az EU-BCR módszerhez hasonlóan kémiai információt is tartalmazó többlépcsős kioldáson alapul, de elvileg lehetőséget nyújt az extraktumokban egyes természetes állapotú specieszek megőrzésére és meghatározására. Először a vizes kioldás hatékonyságának növelésével próbálkoztam a Füleky által ajánlott forróvizes perkolációs módszerrel [170], majd áttértem a szuperkritikus extraktorban 80°C -on, nagy nyomáson (27 MPa) történő vizes kioldásra. A szuperkritikus extraktor alkalmazása lehetőséget nyújtott szuperkritikus CO_2 extrahálószer alkalmazására is, amellyel az ebben oldható szerves molekulákhoz kötődő fémek kioldhatók. A víz és széndioxid elegyével az adott körülmények között pedig a hidrogénkarbonát képzéssel mobilizálható elemtratalom becslésére is lehetőségem nyílt. Így végül az alábbi (három+egy)-lépéses szekvens extrakciós módszert dolgoztam ki, amelynek eredményeit össze tudtam hasonlítani a BCR-által ajánlott háromlépcsős

eljárásával [221, 378]. A kvarchomokkal 1:2 arányban kevert üledék- vagy talajmintát bemértem a szuperkritikus extraktor mintatartójába, majd 27 MPa nyomáson és 80°C-on a következő extrakciós lépéseket hajtottam végre:

1. lépés: Extrakció szuperkritikus széndioxiddal 60 percig.
Várt információtartalom: CO₂-oldható szerves molekulákhoz kötődő elemfrakció.
2. lépés: Extrakció szubkritikus vízzel szuperkritikus extraktorban 60 percig
Várt információtartalom: Vízoldható elemtartalom.
3. lépés: Extrakció 95% szubkritikus H₂O és 5% CO₂ elegyével 60 percig.
Várt információtartalom: karbonátokhoz kötött elemfrakció.
4. lépés: A mintát a szuperkritikus extraktorból kivéve HNO₃/H₂O₂ elegyében roncsolásos extrakciónak vetettük elő mikrohullámú roncsolóberendezésben.
Várt információtartalom: savoldható maradék elemfrakció.

A kidolgozott eljárás részletes leírását és a BCR-ajánlással való összehasonlítás részletes eredményeit az [211, 221, 378] közlemények tartalmazzák. A 20. táblázatban összefoglaltam a BCR eljáráshoz ajánlott CRM 601 bizonylatolt összehasonlító minta elemzési eredményeit a BCR szerinti, illetve az általam kidolgozott frakcionálási eljárással. Eredményeim szerint a hasonló kémiai információt hordozó extrakciós lépések eredményei összehasonlíthatók (BCR 1. lépés / (H₂O/CO₂) 2. és 3. lépés összege). Ugyanakkor azonban az általam kifejlesztett eljárás információtartalma más mint a BCR-eljárásé, a BCR-ajánlás szerint ecetsavas kioldással egyetlen frakcióban kivont mobilis elemfrakciót jellemzi részletesebben (vízoldható és karbonátokban kötött frakciókra bontva). Igen nagy komparatív előnye az általam ajánlott eljárásnak, hogy időszükséglete töredéke a BCR-eljáráshoz szükséges időráfordításnak. Emellett a vizes és CO₂-oldható kivonatokban lehetőség van eredeti állapotú specicsenek keresésére és azonosítására. Ez utóbbiban bebizonyítottam, hogy az oldható apoláris szerves komponensek mellett jelentős mértékben elemi kén is kioldódik. A vizes kivonatok felhasználhatók nehézfémekkel szennyezett üledékminták ökotoxikológiai hatásának tesztelésére. A módszer ezirányú alkalmazásáról számol be az [222] közleményem, a Tiszán 2000-ben történt nehézfém szennyezés és a gödöllői törendezési példáján keresztül.

20. táblázat

A CRM 601 bizonylatolt összehasonlító üledékminta BCR és CO₂/H₂O szekvens extrakcióval végzett elemfrakcionálási eredményeinek összehasonlítása. Az elemtartalmat az extraktumokban ICP-AES módszerrel mértem.

Extrakció		Elem koncentráció (mg kg ⁻¹)					
BCR ajánlás		Zn	Cd	Pb	Ni	Cr	Cu
1. lépés	mért	252±5	3,90±0,13	1,65±0,32	7,39±0,45	0,26±0,06	9,71±0,15
	bizonylatolt	264±5	4,14±0,23	2,68±0,35	8,01±0,73	0,36±0,04	8,32±0,46*
2. lépés	mért	215±7	3,07±0,11	72,1±6,3	6,75±0,41	2,17±0,25	16,0±2,3
	bizonylatolt	182±11	3,08±0,17	33,1±10*	6,05±1,09	-	-
3. lépés	mért	131±11	2,11±0,25	131±13	7,56±0,52	22,9±1,2	121±22
	bizonylatolt	-	1,83±0,20	109±13	8,55±1,04	-	-
CO ₂ /H ₂ O kombináció							
1. lépés	(CO ₂)	1,39±0,41	0,034±0,049	0,146±0,041	10,7±0,7	0,114±0,017	0,020±0,003
2. lépés	(H ₂ O)	3,40±0,74	0,049±0,005	0,200±0,066	0,951±0,051	0,130±0,005	3,51±0,51
3. lépés	(H ₂ O+CO ₂)	15,3±6,4	0,291±0,126	0,186±0,024	7,86±0,29	0,131±0,013	0,257±0,053

*Nem bizonylatolt (tájékoztató) érték.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

6.1. ELŐZMÉNYEK

Az agrokémiai és környezetvédelmi kutatás ma nagymértékben igényli a fémes és nemfémes elemek meghatározására egyaránt alkalmas, elválasztási módszerekkel összekapcsolható elemanalitikai módszerek fejlesztését, s az ehhez szükséges mintaelőkészítési technikák kidolgozását. Értekezésemben olyan spektrokémiai elemanalitikai eszközök és rendszerek kiépítéséről számolok be, amelyeket a fenti igények szem előtt tartásával fejlesztettem ki. Analitikai módszer- és eszközfejlesztő munkám központi témájaként a mikrohullámmal indukált plazma-atomemissziós spektrometria (MIP-AES) különböző típusú minták elemzésére alkalmas módszereinek kidolgozását választottam. A MIP-AES számos előnyös adottsággal rendelkezik az agrokémiában és környezetanalitikában ma rendkívül fontos speciációs analitika szempontjából az általánosan elterjedt induktív csatolású plazma-atomemissziós illetve -tömegspektrometriás módszerekkel szemben.

Értekezésem első részében a mikrohullámmal indukált plazma (MIP) sugárforrás hatékony analitikai alkalmazását elősegítő kutatásaimról számolok be. A MIP létrehozásának eszközeiről, fizikai és spektroszkópiai jellemzőiről, analitikai alkalmazásának lehetőségeiről a nemzetközi szakirodalomban is kevés, s magyar nyelven még nem is jelent meg összefoglaló jellegű munka. Ezért értekezésem bevezető részében az emissziós színeképelemzés sugárforrásaival összehasonlítva részletesen tárgyalom a MIP jellemzőit, s a gyakorlati alkalmazásával eddig elért eredményeket. Ezt követően ismertetem a MIP létrehozására kifejlesztett eszközöket, a mintabevitel szempontjából optimált MIP-formák plazmadiagnosztikai vizsgálatát, az optimált formákhoz kidolgozott mintabeviteli módszereket és színeképedetektáló eszközöket, majd az ezek felhasználásával kifejlesztett elemzési módszereket, a módszerek agrokémiai és környezetvédelmi alkalmazásának tapasztalatait, továbbá az alkalmazási lehetőségeket szolgáló mintaelőkészítési módszerek kidolgozását.

A MIP jellegzetesen nem-egyensúlyi plazma, alacsony gázhőmérséklet s ugyanakkor igen magas elektronhőmérséklet jellemzi. Argonnal, héliummal és nitrogénnel egyaránt fenntartható, s a kisülésben jelen levő nagysebességű elektronoknak és metastabil állapotú gázspecieseknek köszönhetően egyaránt hatékonyan gerjeszti a fémes és nemfémes elemeket is. Az atmoszférikus MIP kisülések $0,01\text{--}2\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ gázárammal, $30\text{--}200\text{ W}$ betáplált teljesítménnyel fenntarthatók üregrezonátorok, vagy más rezonátorok (pl. surfatron) segítségével. A hetvenes évek végétől, mióta a stabil működtetést atmoszférikus nyomáson először sikerült a Beenakker-típusú, TM (010) módusú üregrezonátorral megoldani, folyamatos érdeklődés mutatkozik a MIP sugárforrások kiváló gerjesztési adottságainak analitikai és spektrometriai hasznosítására. Az atmoszférikus MIP-kisülések általában kapilláris kisülési csövekben vékony (mm-átmérőjű) plazmafonal formájában hozhatók létre. A kis plazmatérfogat, s a rendelkezésre álló csekély termikus energia nehézségeket okoz a mintabetáplálás folyamataiban (deszolvatáció, párolgás, atomizáció) és korlátozza a betáplálható anyagáram nagyságát. Ez a körülmény rendkívül mátrixérzékennyé teszi a MIP sugárforrást, s korlátozza analitikai alkalmazását. Következésképpen a MIP-OES eddigi legsikeresebb alkalmazási területe a gázok elemzése és az elemspecifikus gázkromatográfiás detektálás volt. Oldatok és szilárd minták elemzésére az elektrotermikus elpárolgotatás bizonyult legalkalmasabbnak, az így elérhető kimutatási képesség a pg-ng tartományba esett.

Pneumatikus oldatporlasztással nyerhető nedves aeroszolok betáplálásához nagyobb átmérőjű MIP-égőket és a mintabetáplálás szempontjából kedvezőbb plazma konfigurációkat fejlesztettek ki. Ezekkel az eszközökkel sikerült 3-6 mm átmérőjű toroid formájú argon és hélium MIP-et, illetve diffúz hengerszerű (u.n. szuszpendált) hélium MIP-et létrehozni. Az ezekkel elérhető analitikai teljesítőképesség azonban elmarad az ICP-spektrometriaétól, s a könnyen ionizálható elemek már igen kis ($0,1\text{--}10\text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$) koncentrációban jelentős mátrixhatást

okoznak. Az így kifejlesztett plazma konfigurációk azonban lehetőséget teremtettek a MIP- más alkalmazási területein (gázelemzés, elektrotermikus elpárolgatatás) a mintabevitel hatékonyságának fokozására, az analitikai teljesítőképesség javítására. Munkám során ezért részletesen foglalkoztam e plazma konfigurációk különböző mintabeviteli technikák melletti megvalósításával és plazmadiagnosztikai jellemzésével. Új utakat kerestem a nedves aeroszokok betáplálására is, melyekkel a kedvező plazmakonfigurációk fenntartása mellett javítható a MIP-kisülésbe jutó elemzendő/oldószer arány, s így a korlátozott anyagáram terhelhetőség mellett is javítható a kimutatási képesség. A MIP-OES analitikai alkalmazása során abból indultam ki, hogy e viszonylag egyszerű eszközökkel megvalósítható technika az analitikai feladattól függően alakítható ki, s ennek megfelelő eszközöket választottam ki, vagy építettem meg. Elvileg többelemes, sőt multielemes meghatározások is lehetségesek, azonban a MIP-OES célszerű alkalmazási területének az elemspecifikus detektálást tekintettem, amely ma a speciációs analitika iránti igény növekedésével egyre nagyobb jelentőségre tesz szert.

6.2. EREDMÉNYEK

6.2.1. Toroidális argon-MIP és hengerszimmetrikus hélium-MIP megvalósítása

Különböző mintabetáplálási módszerekkel kapcsolható MIP-égő (torch) konstrukciókat fejlesztettem ki, melyekkel a mintabevitel szempontjából optimális MIP-formák megvalósíthatók.

Különböző méretű és anyagú kisülési csövekkel, különböző plazma fenntartó gázokkal (He, Ar, He+Ar, Ar/O₂) meghatároztam e plazma konfigurációk stabil fenntartásának kísérleti feltételeit Beenakker-típusú TM (010) rezonátorban. Két MIP-típust találtam kedvezőnek analitikai alkalmazásra, amelyek egyetlen gázárammal is fenntarthatók, de bizonyos határig elviselik más gázok, vagy aeroszokok bevezetését is. További vizsgálataim során e két konfigurációt az argonnal létrehozott 3-5 mm átmérőjű toroid alakú plazmát, illetve a héliummal létrehozott 2-4 mm átmérőjű diffúz hengeres plazmát alkalmaztam.

6.2.2. A hőmérséklet és az emisszió radiális eloszlásának meghatározása

„Végablakos” megfigyelést alkalmazva meghatároztam a fenti plazma konfigurációk esetében a különböző típusú vonalak (atom, ion, molekula) és a háttér sugárzás radiális eloszlását, s meghatároztam a gáz hőmérséklet és gerjesztési hőmérséklet radiális eloszlását. Megállapítottam, hogy a gáz hőmérsékletváltozások megfelelnek a kisülés optikai képének. A toroidális argon esetében 2000-2700 K között változik a hőmérséklet, s a kisülési középső zónájában mutat minimumot. A hengeres hélium-MIP esetében 2200-2600 K közötti változásokat mértem, s a hőmérséklet a kisülés közepén volt maximális. A különböző típusú vonalak és a háttér emissziója, továbbá a gerjesztési hőmérsékletek lényegében hasonló módon változtak, azonban a kisülés közepén argon plazmánál a minimum, hélium plazmánál a maximum szélessége erősen függött a vonal típusától, s a kisülési cső átmérőjétől. A gerjesztési hőmérsékletek 5000-7500 K között változtak, azonban az egyes pontokban a mérés szórása meghaladta a változások nagyságát. Az átlagos gerjesztési hőmérséklet a He-MIP-ben volt magasabb. A 200-700 nm tartományt áttekintve a hélium-MIP háttérszínképe intenzívebb és jóval több molekulásáv emissziója figyelhető meg, mint az argon MIP-ben. Hélium-MIP-ben azonos körülmények között az elemzendő vonalak emissziója is intenzívebb, azonban a fenti okok miatt több a spektrális zavarás lehetősége is.

6.2.3. Mintabeviteli rendszerek kifejlesztése

Toroidális argon, illetve hengerszimmetrikus hélium-MIP-hez illeszthető mintabeviteli rendszereket fejlesztettem ki gáz-, oldat- és szilárd minták betáplálására.

6.2.3.1. N₂-gázfejlesztési módszerek

Injektálásos N₂-gázfejlesztési módszert dolgoztam ki össznitrogén és stabil nitrogénizotópok meghatározásához.

A Kjeldahl feltárással ammónium-só formába alakított biológiai mintából nyert 30-1000 µg nitrogén tartalmú oldatot lúgos NaOBr-oldatba injektálva az ammónia elemi nitrogénné oxidálódik, s ezt hélium vivőgázzal juttattam a hélium-MIP-be. A berendezés gázminták közvetlen injektálására is alkalmas. A jelképződés 30-40 s időtartamú.

6.2.3.2. Módszerek kidolgozása oldatminták betáplálására

Oldatok betáplálására grafitkemencés elektrotermikus elpárologtatást, pneumatikus porlasztást, „thermospray”-t és nagynyomású hidraulikus porlasztási eljárásokat alkalmaztam, illetve dolgoztam ki.

Grafitkemencés elpárologtatás esetében optimalizáltam a plazma fenntartásához és az aeroszol transzportához szükséges gázáramokat, s a gázáramok vezérlését összehangoltam fűtési programmal. Pneumatikus porlasztásnál argon porlasztógáz alkalmazása esetén optimalám a gázáramot és a nyomást, hélium alkalmazásakor pedig az aeroszolt szállító gázáram fűtését és megosztását oldottam meg. Thermospray aeroszol előállítás esetén fékező gáz alkalmazásával és száraz gáz hozzákeverésével illesztettem a nagy aeroszol termelési hatásfokot a MIP anyagáram túréséhez. Nagynyomású hidraulikus porlasztással megoldottam a MIP on-line összekapcsolását HPLC-rendszerek oldószer áramával. Ez esetben az aeroszol deszolvatálásával csökkentettem az anyagáram terhelést a MIP-által elviselhető mértékűre. A deszolvatáláshoz újszerű, fókuszált hőszugárzással működő fűtési módszert dolgoztam ki.

6.2.3.3. Szilárd minták betáplálása

Szilárd minták betáplálására hamvasztásos technikát alkalmaztam. Megoldottam a Berndt-által lángatomizációs atomabszorpciós spektrometriához kifejlesztett mikrohamvasztásos módszer illesztését az általam alkalmazott MIP-kisülésekhez. Ez esetben az üzemeltetési feltételeket az oxigén reagens gáz jelenlétének megfelelően oly módon optimalám, hogy az illékony hamvasztási termékek effektív transzportját biztosítani tudjam.

Biológiai minták, talajok és organikus anyagok nitrogéntartalmának és nitrogénizotóp-összetételének közvetlen meghatározása céljából megoldottam a hamvasztásos elven működő C/N/S analízátor és a MIP-kisülés összekapcsolását. Az analízátorból kifolyó hélium vivőgázáramot illesztettem a hélium MIP-et fenntartó gáz áramához.

6.2.4. Detektáló rendszerek kifejlesztése

A kifejlesztett sugárforrásokat és mintabeviteli rendszereket összekapcsolva különböző analitikai módszerek kidolgozására használtam fel, minden esetben a feladatnak megfelelő fénybontó és fénymérő rendszert alkalmazva.

Az injektálásos mintabeviteli technikák esetében meg kellett oldanom más célra készült spektrométerekkel a tranziens emissziós jelek feldolgozását. Ez utóbbi célra CCD-detektáló rendszert és kétdimenziós (hullámhossz, idő) jelfeldolgozásra alkalmas szoftvert is kifejlesztettem.

6.2.5. Analitikai módszerek kidolgozása

6.2.5.1. Grafitkemencés elektrotermikus mintabetáplálásra alapozott elemzési módszer fémes és nemfémes elemek meghatározására

A módszert biológiai minták elemzésére alkalmaztam. Tizenhárom elemre elvégzett optimalálás és kalibráció alapján megállapítottam, hogy a toroidális argon-MIP-pel elérhető kimutatási képesség 0,5-1 nagyságrenddel javult a fonális MIP kisüléshez viszonyítva. A

kimutatási határok így a $0,1-100 \text{ ngcm}^{-3}$ tartományba estek, s a lineáris dinamikus tartomány 2-3 nagyságrendet fogott át. Ugyanezen mintabetáplálás és hengeres hélium MIP alkalmazása esetén a kimutatási képesség egyes elemeknél további 0,5-1 nagyságrenddel javult. Mindkét MIP-típus esetében $1-10 \text{ } \mu\text{gcm}^{-3}$ alkálifém (Na, K, Li) koncentráció már jelentős mátrixhatást okozott, s $100 \text{ } \mu\text{gcm}^{-3}$ -nél nagyobb alkálifém koncentráció már reprodukálhatatlanná tette a méréseket nagyfokú instabilitást és maradandó memóriahatást okozva. Mindkét típusú MIP-ben a kalcium és a PO_4^{3-} -ionok közötti párolgási zavaró hatás a lángokhoz hasonlóan jelentkezett. E zavaró hatások miatt a salétromsavban feltárt biológiai mintákat csak az alkáli elemek elválasztása után lehetett elemezni kellő megbízhatósággal és pontossággal. A nem illékony elemek meghatározása esetében termokémiai reakciók révén (NH_4NO_3 reagens hozzáadásával) is a kívánt mértékig csökkenthető volt az alkálifémek koncentrációja.

6.2.5.2. Éghető biológiai minták elemzése mikrohamvasztásos mintabevitelen alapuló módszerrel

A módszert mikromennyiségű biológiai minták feltárás nélküli elemzésére alkalmaztam. A szintetikus kalibráló mintákat reverzfázisú cellulózra megkötött fém-HMDC komplexből állítottuk elő. A kimutatási határok a $0,5-6 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ határok közt változtak, a lineáris dinamikus tartomány két nagyságrendben lineáris. Szilárd biológiai minták kedvező esetben 10% pontossággal elemezhetők, a könnyen ionizálható elemek által okozott mátrix hatás miatti bizonytalanság azonban ennél lényegesen nagyobb, akár 100% mérési hibát is okozhat. Cellulózon megkötött fémkomplexek meghatározásakor viszont a relatív szórás mindig kisebb 10%-nál.

6.2.5.3. MIP-OES módszer gáz, szilárd és Kjeldahl feltárással nyerhető oldatminták össznitrogén tartalmának és stabil nitrogénizotóp-összetételének ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) meghatározására

A diffúz hengeres MIP-kisülést injektálásos N_2 -gázfejlesztéses mintabeviteli rendszerrel, illetve szilárdpróbás C/N/S analizátorral kapcsoltam össze. A különböző izotópösszetételű N_2 molekulák ($^{14}\text{N}_2$, $^{14,15}\text{N}_2$, $^{15}\text{N}_2$) által kisugárzott rezgési-forgási sávfejevonalak közötti jelentős hullámhosszeltolódást kihasználva rezgőreses (60 Hz) monokromátorral egyidejűleg mértem az e célokra legalkalmasabb sávfejevonalak intenzitását. ($\text{C}^3\text{II}-\text{B}^3\text{II}$ elektronátmenet, 2-0 rezgési átmenet 297-299 nm tartomány). CCD-detektálással a 315-317 nm tartományba eső sávfejevonalakat tudtam mérni. Ez esetben az OH sávval való átfedés miatt sáv-vonal korrekciót alkalmaztunk, s az ehhez szükséges szoftvert is kifejlesztettem. A sávfejevonalak intenzitása adott izotópösszetétel esetén az össznitrogéntartalomtól egyértelműen függ, intenzitásarányuk pedig az $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ izotóparány függvénye. Ennek megfelelő kétváltozós kalibrációs módszert dolgoztam ki. Az össznitrogént az $1-100 \text{ } \mu\text{g}$ injektált nitrogén tömeg tartományban 4% relatív standard deviáció mellett, az izotóparányt az $1-10 \text{ } ^{15}\text{N}$ atom % tartományban 2% relatív standard deviáció mellett tudtam meghatározni. A módszert talajökölógiai, környezetvédelmi és nitrogénanyagcsere kutatásokban alkalmaztam a stabil ^{15}N -izotópos nyomjelzéses vizsgálatokban. Szabadföldi, mezokozmosz (tenyészedényes) és mikrokozmosz (talajoszlop inkubációs) kísérletek összefüggő rendszerét fejlesztettem ki a talaj/növény/állat/légkör agroökoszisztémák nitrogén-transzformációs folyamatainak modellezésére. Különböző szervetlen nitrogénforrások (nitrát, ammónium) hatását vizsgáltam a modell agroökoszisztémák nitrogénmérlegeire és különböző felbontású időskálán lejátszódó nitrogén-transzformációs folyamataira. Kumulatív nitrogénmérleg számításokkal becsültem a növényi felvétel, s az NO_x -formájú gázalakú veszteségek mértékét, továbbá az alkalmazott nitrogénforrás kiürülését a talajból. Az általam kidolgozott elemzési és nyomjelzési módszerek alkalmazása lehetővé tette olyan matematikai modell kísérleti verifikálásának elvégzését, amellyel a kémiai kölcsönható és diffundáló nitrogénformák közötti anyagátalakulások és anyagtranszportok a talajoszlopban térben és időben is előrejelezhetők.

6.2.5.4. HPLC rendszerhez illeszthető oldatos elemzési módszer nagynyomású hidraulikus porlasztó (NHP) és toroidális argon, illetve hengeres MIP-kisülések összekapcsolása révén.

A nagynyomású hidraulikus porlasztás hatásfoka a létrehozott rendszerben 20-80%-a a betáplált folyadékáramnak. A MIP-oldószer terhelését új típusú, radiatív fűtésű deszolvatáló rendszerrel csökkentettem, melynek hatásfoka 75-90% között változott. Vizes oldatokkal kalibrálva a rendszert, fém és nemfém elemeket az 1-1000 ng tartományban tudtam meghatározni ng nagyságrendű kimutatási határokkal. Ez a teljesítőképesség közel két nagyságrenddel jobb a pneumatikus porlasztással elérhetőnél, s összemérhető az ICP-AES módszerekével. A módszert szerves ionok speciációs analízisére alkalmaztam. Cr(III)/Cr(VI) speciációjára módszert dolgoztam ki ionpár-komplekképzéses kromatográfiára alapozva. A módszer hitelesítésekor figyelembe vettem a komplexképzés miatt az atomizációs hatásfok változását, s a szerves eluens koncentrációját összehangoltam a MIP-terhelhetőségével. A lineáris dinamikus tartomány 20-200 ng injektált Cr-tartalomnak felelt meg, s a kimutatási határok értéke 1-18 ng között változott. A módszer teljesítőképességét és a fellépő mátrix hatásukat összehasonlítottam az ICP-AES detektálással nyerhető értékekkel. Megállapítottam, hogy az ICP-AES-ben ugyanazon mátrix hatások jelentkezők, mértékük azonban kisebb. A könnyen ionizálható elemek által okozott jelcsökkenés a MIP-ben nagyobb mértékű, mint az ICP-ben, de a jelcsökkenés alsó határértékét már igen kis alkálifém koncentrációnál eléri, míg az ICP-ben a jelcsökkenés a nagy koncentrációig monoton folytatódik. Eredményeimmel bizonyítottam, hogy az NHP-MIP-AES rendszer alkalmas HPLC elválasztással összekapcsolva speciációs elemzési feladatok megoldására.

6.2.5.5. Biológiai minták mikrohullámú feltárása mérsékelt túlnyomáson

Biológiai minták spektrokémiai analízis céljára történő feltárására, illetve hidrolízisére munkatársaimmal közösen mikrohullámú energiaközlésre alapozott módszert dolgoztunk ki. Belső vízhűtéssel ellátott zárt teflonbombát fejlesztettünk ki, amelyben mikrohullámú energiaközléssel növényi és állati eredetű minták 5-10 perc alatt oxidáló savakban elroncsolhatók.

A gőztérben elhelyezett, kvarcból, vagy teflonnal készült hűtőcsövön a melegítés hatására képződő savgőzök folyamatosan kondenzálódnak, s így mindössze 1,5-3 Bar túlnyomás alakul ki a rendszerben. Ugyanakkor az így kialakuló „belső reflux” folyamatosan megújítja a szilárd mintán a folyadékfázist, elősegítve ezzel az intenzív reakciót. A kidolgozott eljárás házilag átalakított „mikrohullámú sütőkben” is alkalmazható, de célszerűen kialakított kereskedelmi forgalomba hozott változata is megvalósult. Ehhez a különböző típusú biológiai minták roncsolásához szükséges receptkönyvet is kidolgoztam.

6.2.5.6. Üledék- és talajminták nehézfém tartalmának környezeti mobilitás szerinti frakcionálására alkalmas szekvens extrakciós módszer kifejlesztése

Talaj- és üledékminták nehézfém tartalmának környezeti mobilitás szerinti frakcionálása céljából szekvens extrakciós módszert fejlesztettem ki. Az eljárás a szuperkritikus extraktorban szuperkritikus CO₂, majd szubkritikus H₂O és CO₂/H₂O elegy egymást követő alkalmazásán alapul. Az eljárás első és második lépése lehetővé teszi a mintában előforduló szerves- illetve vízoldható fém-speciesszek természetes állapotban való kinyerését. A harmadik lépésben a karbonátokban kötött, hidrogénkarbonát képzéssel oldható elemfrakció határozható meg. Az eljárással nyert kémiai információk a környezeti mobilitás tekintetében hasznosan kiegészítik az Európai Unióban a BCR által ajánlott háromlépcsős szekvens extrakcióval nyerhető adatokat, s ugyanakkor idő- és anyagszükséglete töredéke annak. Az eljárással nyert vizes extraktumok felhasználhatónak bizonyultak szennyezett üledékek és talajok ökotoxikológiai hatásának tesztelésére.

IRODALOMJEGYZÉK

- 1 Abdallah, M.H., Mermet, J.M. (1982): Comparison of temperature-measurements in ICP and MIP with Ar and He as plasma gas, *Spectrochim. Acta*, **37 B**, 391-397.
- 2 Abu-Samra, A., Morris, J.S., Koirtiyohann, S.R. (1975): Wet ashing of some biological samples in a microwave oven, *Anal. Chem.*, **47**, 1475-1477.
- 3 Alder, J.F., Bombelka, R.M., Kirkbright, G.F. (1980): Electronic excitation and ionization temperature-measurements in a high-frequency inductively coupled argon plasma source and the influence of water-vapor on plasma parameters, *Spectrochim. Acta*, **35 B**, 163-175.
- 4 Alder, J.F., da Cunha, M.T.C. (1980): The evaluation of a low-pressure microwave induced argon plasma with carbon rod sample introduction for trace-metal analysis, *Can. J. Spectrosc.*, **25**, 32-38
- 5 Alder, J.F., Jin, Q., Snook, R.D. (1980): Microwave-induced plasma emission-spectrometry using chlorine generation, *Anal. Chim. Acta*, **120**, 147-154.
- 6 Alder, J.F., Jin, Q., Snook, R.D. (1981): The determination of chloride by microwave helium plasma emission-spectrometry using a hydrogen-chloride generation technique, *Anal. Chim. Acta*, **123**, 329-333.
- 7 Alger, R.S. (1968): *Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Equipment*, Interscience, New York.
- 8 Alodous, K.M., Dagnall, R.M., Sharp, B.L., West, T.S. (1971): A microwave-induced argon plasma system suitable for trace analysis, *Anal. Chim. Acta*, **54**, 233-243
- 9 Altman, J.L. (1964): *Microwave Circuits*, Van Nostrand, Princeton, NJ.
- 10 Alvarado, J.S., Carnahan, J.W. (1993): Reductive pyrolysis for the determination of aqueous sulfur-compounds with a helium microwave-induced plasma, *Anal. Chem.*, **65**, 3295-3298.
- 11 Anderson, H., Kaiser, H., Meddings, B. (1981): in Barnes, R.M., ed. *Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis*, Heyden, London, p. 251.
- 12 Andersson, J.T., Schmid, B. (1993): The atomic-emission detector in gas-chromatographic trace analysis – some studies on the performance and application, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346**, 403-409.
- 13 Apel, C.T., Bienewski, T.M., Cox, L.E., Steinhaus, D.W. (1977): *ICP Inf. Newslett.*, **3**, 1.
- 14 Argentine, M.D., Barnes, R.M. (1992): Comparison of stripline source and enhanced Beenakker microwave cavity designs for atomic emission-spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **7**, 1013-1018.
- 15 Asmussen, J., Mallavarpu, R., Hamman, J.R., Park, H.C. (1974): *Proc. IEEE*, **62**, 109.
- 16 Atsuya, I., Akatsuka, K. (1981): Determination of trace amounts of arsenic using a capacitively coupled microwave plasma combined with hydride generation – Applications to sewage sludge, iron and steels, *Spectrochim. Acta*, **36 B**, 747-755.
- 17 Atsuya, I., Alter, G.M., Veillon, C., Vallee, B.L. (1977): Low-pressure microwave-induced plasma emission spectrometry method for determination of nanogram quantities of arsenic in monoarsanilazoty-248 carboxypeptidase, *Anal. Biochem.*, **79**, 202-211.
- 18 Atsuya, I., Kawaguchi, H., Vallee, B.L. (1977): Low-pressure, microwave-induced plasma spectrometry method for determination of subnanogram quantities of mercury – Application to mercury-carboxypeptidase analysis, *Anal. Biochem.*, **77**, 208-215.
- 19 Atsuya, I., Kawaguchi, H., Veillon, C., Vallee, B.L. (1977): Enhancement of emission by potassium chloride in low-pressure microwave-induced plasma emission

- spectrometer, *Anal. Chem.*, **49**, 1489-1491.
- 20 Avni, R., Winefordner, J.D. (1975): Some considerations on microwave electrodeless discharge – plasma diagnostics in argon, helium or nitrogen atmospheres, *Spectrochim. Acta*, **30 B**, 281-303.
 - 21 Aziz, A., Broekaert, J.A.C., Leis, F. (1982): A contribution to the analysis of microamounts of biological samples using a combination of graphite-furnace and microwave induced plasma atomic emission-spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, **37 B**, 381-389
 - 22 Babington, R.S. (1973): *Popular Sci.*, May, p. 102.
 - 23 Babington, R.S.: U.S. Patents: 3, 421, 692; 3, 421, 699; 3, 425, 058; 3, 425, 059; 3, 504, 859.
 - 24 Bache, C.A., Lisk, D.J. (1965): Determination of Organophosphorus Insecticide Residues Using the Emission Spectrometric Detector, *Anal. Chem.*, **37**, 1477-1480.
 - 25 Bache, C.A., Lisk, D.J. (1966): Determination of Iodinated Herbicide Residues and Metabolites by Gas Chromatography Using the Emission Spectrometric Detector, *Anal. Chem.*, **38**, 783-784.
 - 26 Bache, C.A., Lisk, D.J. (1966): Low Pressure Emission Spectrometric Determination of Part-Per-Billion Residue Levels of Organophosphorus Insecticides., *Anal. Chem.*, **38**, 1757-1758.
 - 27 Bache, C.A., Lisk, D.J. (1967): *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **50**, 1246.
 - 28 Bache, C.A., Lisk, D.J. (1967): Selective emission spectrometric determination of nanogram quantities of organic bromine, chlorine, iodine, phosphorus, and sulfur compounds in a helium plasma, *Anal. Chem.*, **39**, 786-789.
 - 29 Bache, C.A., Lisk, D.J. (1968): *J. Gas Chromatogr.*, **6**, 301.
 - 30 Bache, C.A., Lisk, D.J. (1971): Gas-chromatographic determination of organic mercury compounds by emission spectrometry in a helium plasma. Application to the analysis of methylmercuric salts in fish, *Anal. Chem.*, **43**, 950-952.
 - 31 Bakonyi, G., Dobolyi, Cs., Thuy, B.T. (1994): ¹⁵N uptake by collembolans from bacterial and fungal food source, *Acta Zoologica Fennica*, **196**, 136-138.
 - 32 Bálint, Á., Heltai, Gy. (1989): Separation system for emission spectrometric ¹⁵N-analysis of ¹⁵N-labelled compounds, *Fresenius' J., Anal. Chem.*, **334**, 644.
 - 33 Bálint, Á., Heltai, Gy., Jung, K., Nótás, E. (1996): Geoelectrophoresis and subsequent optical emission ¹⁵N-analysis to identify ¹⁵N-labelled protein fractions, *Isotopes Environ. Health Stud.*, **32**, 1-5.
 - 34 Bálint, Á., Heltai, Gy., Nótás, E., Tarr, Zs., Jung, K. (2002): Modelling of environmental impact of different N-sources in soil/atmosphere system, *Microchem. J.*, **73**, 113-124.
 - 35 Bálint, Á., Nótás, E., Heltai, Gy., Kecskés, M., Jung, K. (1995): Ammónium-nitrát műtrágya transzformációjának nyomon követése barna erdőtalajban ¹⁵N-izotóp indikációval, *Agrokémia és Talajtan*, **44**, 529-538.
 - 36 Baluda, V.P., Filimonov, L.N. (1980): Effects of concomitants in emission spectrographic analysis by a microwave plasma PVS-1, *Zh. Anal. Khim.*, **35**, 1061.
 - 37 Barnes, R.M., Reszke, E.E. (1990): Design concepts for strip-line microwave spectrochemical sources, *Anal. Chem.*, **62**, 2650-2654.
 - 38 Barnett, N.W., Kirkbright, G.F. (1986): Electrothermal vaporization sample introduction into an atmospheric-pressure helium microwave-induced plasma for the determination of iodine in hydrochloric acid, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1**, 337-342.
 - 39 Barret, P., Davidowski, L.J.Jr., Penaro, K.W., Copeland, T.R. (1978): *Anal. Chem.*, **50**, 1021.

- 40 Barrie, A. (1990): New methodologies in stable isotope analysis, in: Proceedings International Symposium Use of Stable Isotopes, Vienna, 1990, ed. IAEA-SM-313/106.
- 41 Barrie, A., Davies, J.E., Park, A.J., Worman, C.T. (1989): Spectroscopy, **4**, 42.
- 42 Barrie, A., Lemley, M. (1989): Int. Lab., **19**, 89.
- 43 Bauer, C.F., Natusch, D.F.S. (1981): Speciation at trace levels by helium microwave-induced plasma emission-spectrometry, Anal. Chem., **53**, 2020-2027.
- 44 Bauer, C.F., Skogerboe, R.K. (1983): Nonmetal excitation in helium, neon, and argon microwave plasmas, Spectrochim. Acta, **38 B**, 1125-1134.
- 45 Beauchemin, D., le Blanc, J.C.Y., Peters, G.R., Persaud, A.T. (1994): Plasma emission-spectrometry, Anal. Chem., **66**, 462-499 R.
- 46 Beenakker, C.I.M. (1976): Cavity for microwave-induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure, Spectrochim. Acta **31 B**, 483-486.
- 47 Beenakker, C.I.M. (1977): Evaluation of a microwave-induced plasma in helium at atmospheric pressure as an element-selective detector for gas-chromatography, Spectrochim. Acta **32 B**, 173-187.
- 48 Beenakker, C.I.M. Bosman, B., Boumans, P.W.J.M. (1978): Assessment of a microwave-induced plasma generated in argon with a cylindrical TM010 cavity as an excitation source for emission spectrometric analysis of solutions, Spectrochim. Acta, **33 B**, 373-381.
- 49 Beenakker, C.I.M., Boumans, P.W.J.M. (1978): Additional experience with cylindrical TM010 cavity for generating an MIP in helium and argon at atmospheric pressure, Spectrochim. Acta, **33 B**, 53-54.
- 50 Beenakker, C.I.M., Boumans, P.W.J.M., Rommers, P.J. (1980): A microwave-induced plasma as an excitation source for atomic emission-spectrometry, Philips Tech. Rev., **39**, 65-77.
- 51 Beinrohr, E., Bulska, E., Tschöpel, P., Tölg, G. (1993): Determination of lead by electrothermal vaporization microwave-induced plasma-atomic emission-spectrometry after flow-through electrolytic deposition in a graphite tube packed with reticulated vitreous carbon, J. Anal. At. Spectrosc., **8**, 965-968.
- 52 Belousov, E.V., Motornenko, A.P. (1970): Opt. Spektrosk., **30**, 1006.
- 53 Berg, T., Larsen, E.H. (1999): Speciation and legislation - Where are we today and what do we need for tomorrow?, Fresenius' J., Anal. Chem., **363**, 431-434.
- 54 Berndt, H. (1984): Sample entry system with sample burning or sample vaporization in the direct solids analysis and the solution spectra analysis, Spectrochim. Acta, **39 B**, 1121-1128.
- 55 Berndt, H. (1988): High-pressure nebulization – a new way of sample introduction for atomic spectroscopy, Fresenius J. Anal. Chem., **331**, 321-323.
- 56 Berndt, H., Müller, A., Schaldach, G. (1993): On-line trace preconcentration/matrix separation by high-performance flow atomic spectrometry (HPF-FLAME AAS), Fresenius' J. Anal. Chem., **346**, 711-716.
- 57 Berndt, H., Schaldach, G. (1989): Improvement of the power of detection in ICP/OES by a new way of sample introduction (hydraulic high-pressure nebulization), Fresenius' J., Anal. Chem., **335**, 367-369.
- 58 Bertoncini, F., Thiebaut, D., Gagean, M., Carraze, B., Valette, P., Duteurtre, X. (2001): Easy hyphenation of supercritical-fluid chromatography to atomic-emission detection for analysis of lubricant additives, Chromatographia, **53**, S427-S433.
- 59 Black, M.S., Sievers, R.E. (1976): Determination of chromium in human blood serum by gas-chromatography with a microwave excited emission detector, Anal. Chem., **48**, 1872-1874.

- 60 Blakley, C.R., Carmody, J.J., Vestal, M.L. (1980): Liquid chromatograph-mass spectrometer for analysis of non-volatile samples, *Anal. Chem.*, **52**, 1636-1641.
- 61 Bollo-Camara, J.A., Coddling, E.G. (1981): Considerations in the design of a MIP utilizing TM₀₁₀ cavity for CES, *Spectrochim. Acta*, **36 B**, 973-981.
- 62 Boumans, P.W.J.M. (1966): Theory of spectrochemical excitation, Hilger and Watts, London, 1966.
- 63 Boumans, P.W.J.M., de Boer, F. J., Dahmen, F. J., Höbzel, H., Meier, A. (1975): Comparative investigation of some analytical performance-characteristics of an inductively-coupled radio-frequency plasma and a capacitively-coupled microwave plasma for solution analysis by emission spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **30 B**, 449-469.
- 64 Boumans, P.W.J.M., de Boer, F. J. (1972): Studies of flame and plasma torch emission for simultaneous multi-element analysis — I : Preliminary investigations, *Spectrochim. Acta*, **27 B**, 391-414.
- 65 Boumans, P.W.J.M., Lux-Steiner, M.Ch. (1982): Modification and optimization of a 50 MHz inductively coupled argon plasma with special reference to analyses using organic solvents, *Spectrochim. Acta*, **37 B**, 97-126.
- 66 Brassem, P., Maessen, F.J.M.J. (1975): Influence of flow-rate and pressure on excitation conditions in low-pressure microwave induced plasmas, *Spectrochim. Acta*, **30 B**, 547-556.
- 67 Brassem, P., Maessen, F.J.M.J., de Galan, L. (1976): Excitation conditions in a mixed-gas low-pressure microwave induced plasma, *Spectrochim. Acta*, **31 B**, 537-545.
- 68 Brassem, P., Maessen, F.J.M.J., de Galan, L. (1978): Radiative ionization recombination model and the nonthermal excitation in a microwave-induced plasma at 0.2 Torr, *Spectrochim. Acta*, **33 B**, 753-764.
- 69 Brassem, P., Maessen, F.J.M.J. (1974): Electron temperatures and electron concentrations at low pressure in microwave induced plasmas, *Spectrochim. Acta*, **29 B**, 203-210.
- 70 Bremner, J.M., Edwards, A.P. (1965): *Soil. Sci. Am. Proc.*, **29**, 504.
- 71 Brenner, K.S. (1978): Practical experience with a microwave plasma detector – limits of measurement and examples of applications, *J. Chromatogr.*, **167**, 365-380.
- 72 Broekaert, J.A.C. (1994): Atomic Spectroscopy: in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **Vol. B 5**, 559-652.
- 73 Broekaert, J.A.C. (1994): Plasma optical emission and mass spectrometry, in: Determination of Trace Elements, ed. Alfassi, Z.B., Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1994., Chap. 6.
- 74 Broekaert, J.A.C., Bings, N., Prokisch, C., Seelig, M. (1998): A close-up of three microwave plasma sources in view of improved element-specific detection in liquid chromatography, *Spectrochim. Acta*, **53 B**, 331-338.
- 75 Broekaert, J.A.C., Engel, U. (2000): Microwave-induced plasma systems in atomic spectroscopy. In: R.A. Meyers, Editors, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, Chichester, 2000, 9613-9667.
- 76 Broekaert, J.A.C., Leis, F. (1985): An application of electrothermal evaporation using direct solids sampling coupled with microwave induced plasma optical-emission spectroscopy to elemental determinations in biological matrices, *Mikrochim. Acta*, **2**, 261-272.
- 77 Broekaert, J.A.C., Leis, F., Laqua, K. (1979): Some aspects of matrix effects caused by sodium tetraborate in the analysis of rare-earth minerals with the aid of inductively coupled plasma atomic emission-spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, **34 B**, 167-175.
- 78 Broekaert, J.A.C., Leis, F., Laqua, K. (1983): 23rd Coll. Spectrosc. Int. Amsterdam

- (1983), *Spectrochim. Acta*, **38 B**, Supplement. Abstr.No.44.
- 79 Broekaert, J.A.C., Siemens, V. (2004): Recent trends in atomic spectrometry with microwave-induced plasmas, *Spectrochim. Acta B*, **59**, 1823-1839.
 - 80 Broida, H.P., Chapman, M.W. (1958): Stable Nitrogen Isotope Analysis by Optical Spectroscopy, *Anal. Chem.*, **30**, 2049-2055.
 - 81 Brooks, E.I., Timmins, K.J. (1985): Sample introduction device for use with a microwave-induced plasma, *Analyst*, **110**, 557-558.
 - 82 Brown, P., Haas, D., Caruso, J. (1984): The application of MIP-ES to study of metals in solutions of complex matrix, 11th FACSS, Philadelphia.
 - 83 Brown, S.C. (1959): *Basic Data of Plasma Physics*, MIT press, Cambridge, 1959.
 - 84 Bruce, M.L., Caruso, J.A. (1985): The laminar-flow torch for gas-chromatographic He microwave plasma detection of pyrethroids and dioxins, *Appl. Spectrosc.*, **39**, 942-949.
 - 85 Bruce, M.L., Workmann, J.M., Caruso, J.A., Lahti, D.J. (1985): A low-flow laminar-flow torch for microwave-induced plasma emission-spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, **39**, 935-942.
 - 86 Bulska, E. (1992): Microwave-induced plasma as an element-specific detector for speciation studies at the trace level – Invited lecture, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 201-210.
 - 87 Bulska, E., Broekaert, J.A.C., Tschöpel, P., Tölg, G. (1993): Comparative-study of argon and helium plasmas in a TM(010) cavity and a surfatron and their use for hydride generation microwave-induced plasma atomic emission-spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **276**, 377-384.
 - 88 Bulska, E., Tschöpel, P., Broekaert, J.A.C., Tölg, G. (1993): Different sample introduction systems for the simultaneous determination of As, Sb and Se by microwave-induced plasma atomic emission-spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **271**, 171-184.
 - 89 Burba, P., Willmer, P.G. (1987): Multielement-preconcentration for atomic spectroscopy by sorption of dithiocarbamate-metal complexes (EG, HMDC) on cellulose collectors, *Fresenius' J., Anal. Chem.*, **329**, 539-545.
 - 90 Burman, J.O., Bostrum, K. (1979): Comparison of different plasma excitation and calibration methods in the analysis of geological materials by optical emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **51**, 516-520.
 - 91 Busch, K.W., Vickers, T.J. (1973): Fundamental properties characterizing low-pressure microwave-induced plasmas as excitation sources for spectroanalytical chemistry, *Spectrochim. Acta*, **28 B**, 85-104.
 - 92 Butler, C.C., Kniseley, R.N., Fassel, V.A. (1975): Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry – Application to determination of alloying and impurity elements in low and high alloy-steels, *Anal. Chem.*, **47**, 825-829.
 - 93 Bystroff, R.I., Layman, L.R., Hieftje, G.M. (1979): Investigation into the operating characteristics of a micro-ARC atmospheric-pressure glow-discharge, *Appl. Spectrosc.*, **33**, 230-240.
 - 94 Calzada, M.D., Quintero Ortega, M.C., Gamero, A., Cotrino Bautista, J., Sanchez Uria, J.E., Sanz Medel, A. (1992): Determination of bromide by low-power surfatron microwave induced plasma after bromine continuous generation, *Talanta*, **39**, 341-347.
 - 95 Calzada, M.P., Quintero, M.C., Gamero, A., Gallego, M. (1992): Chemical generation of chlorine, bromine, and iodine for sample introduction into a surfatron-generated argon microwave-induced plasma, *Anal. Chem.*, **64**, 1374-1378.
 - 96 Cammann, K., Lendero, L., Feuerbacher, H., Ballschmieter, K. (1983): Power-modulated microwave-induced plasma with enhanced sensitivity and practicability

- as an element-specific GC-detector, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **316**, 194-200.
- 97 Camuna, F., Sanchez Uria, J.E., Sanz Medel, A. (1993): Continuous-flow and flow-injection halogen generation for chloride, bromide and iodide determinations by microwave-induced plasma-atomic emission-spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, **48 B**, 1115-1125.
 - 98 Carey, J.M., Caruso, J.A. (1992): Plasma spectrometric detection for supercritical fluid chromatography, *Trends in Anal. Chem.*, **11**, 287-293.
 - 99 Carnahan, J.W., Caruso, J.A. (1982): Determination of halogenated organic-compounds by electrothermal vaporization into a helium microwave-induced plasma at atmospheric-pressure, *Anal. Chim. Acta*, **136**, 261-267.
 - 100 Carnahan, J.W., Haas, D.L., Eckhoff, M.A., Caruso, J.A. (1982): Spectroscopic behavior of halogens in a high power MIP, *Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectry.*, Atlantic City.
 - 101 Caroli, S. (1996): *Element Speciation in Bioorganic Chemistry*, Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1996.
 - 102 Caroli, S., Alimonti, A., Petrucci, F. (1982): Analytical capabilities of the microwave-coupled Hollow-cathode discharge in emission-spectroscopy, *Anal. Chim. Acta*, **136**, 269-276
 - 103 Chen, F.F. (1965): "Electric Probes" in *Plasma Diagnostic Techniques*, Huddleston, R.H. and Leonard, S.L. Eds., Academic Press, New York, 1965., Chap. 4.
 - 104 Chenglong, Y., Zhixia, Z., Yi, T., Pengyuan, Y., Xiaoru, W. (1998): Thermospray nebulizer as sample introduction technique for microwave plasma torch atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **53 B**, 1427-1435.
 - 105 Chiba, K., Haraguchi, H. (1983): Determination of halogenated organic-compounds in water by gas-chromatography atmospheric-pressure helium microwave-induced plasma emission-spectrometry with a heated discharge-tube for pyrolysis, *Anal. Chem.*, **55**, 1504-1508.
 - 106 Chiba, K., Kurosawa, M., Tanabe, K., Haraguchi, H. (1984): A microsampling technique utilizing an electrothermal tungsten-boat vaporization device for atmospheric-pressure helium microwave-induced plasma emission-spectrometry, *Chem. Lett. (Japan)*, **1**, 75-78.
 - 107 Chiba, K., Yoshida, K., Tanabe, K., Haraguchi, H., Fuwa, K. (1983): Determination of alkylmercury in seawater at the nanogram per liter level by gas-chromatography atmospheric-pressure helium microwave-induced plasma emission-spectrometry, *Anal. Chem.*, **55**, 450-453.
 - 108 Chiba, K., Yoshida, K., Tanabe, K., Ozaki, M., Haraguchi, H., Winefordner, J.D., Fuwa, K. (1982): Determination of ultratrace levels of fluorine in water and urine samples by a gas-chromatographic atmospheric-pressure helium microwave induced plasma emission spectrometric system, *Anal. Chem.*, **54**, 761-764.
 - 109 Ciocan, A., Uebbing, J., Niemax, K. (1992): Analytical application of the microwave induced plasma used with laser ablation of solid samples, *Spectrochim. Acta*, **47 B**, 611-617.
 - 110 Clifford, R.H., Montaser, A., Dolan, S.P., Capar, S. (1990): Conversion of an ultrasonic humidifier to a continuous-type ultrasonic nebulizer for atomic spectrometry, *Anal. Chem.*, **62**, 2745-2749.
 - 111 Cobine, J.D., Wilbur, D.A. (1951): *J. Appl. Phys.*, **22**, 835.
 - 112 Coddling, E.G., Bollo-Kamara, A. (1980): Characterization of MIPs for CES, 63rd, *Canadian Chem. Conf.*, Ottawa.
 - 113 Collins, C.B., Robertson, W.W. (1964): *J. Chem. Phys.*, **40**, 701.
 - 114 Cox, A.G., Mcleod, C.W. (1992): Field sampling technique for speciation of inorganic

- chromium in rivers, *Mikrochim. Acta*, **109**, 161-164.
- 115 Cresser, M.S., Hargitt, R. (1976): Determination of chromium(III) and chromium(VI) by total anion-exchange and atomic-absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **81**, 196-198.
 - 116 Critescu, G., Grigorovici, R. (1941): *Bull. Soc. Roum. Phys.*, **42**, 37.
 - 117 Cull, K.B., Carnahan, J.W. (1988): Design considerations and preliminary characterizations of a kilowatt-plus microwave-induced plasma, *Appl. Spectrosc.*, **42**, 1061-1065.
 - 118 Dagnall, R.M., Mansfield, J.M., Silvester, M.D., West, T.S. (1973): *Spectrosc. Lett.*, **6**, 183.
 - 119 Dagnall, R.M., West, T.S., Whitehead, P. (1972): Use of the microwave-excited emissive detector for gas chromatography for quantitative measurement of interelement ratios, *Anal. Chem.*, **44**, 2074-2078.
 - 120 Dagnall, R.M., West, T.S., Whitehead, P. (1973): *Analyst*, **98**, 647.
 - 121 Davidson, C.M., Duncan, A.L., Littlejohn, D., Ure, A.M., Garden, L.M. (1998): A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land, *Anal. Chim. Acta*, **363**, 45-55.
 - 122 de la Guardia, M., Salvador, A., Burguera, J.L., Burguera, M. (1988): *Flow Injection Anal.*, **5**, 121.
 - 123 Debreczeni, K., Berecz, K. (1998): Monitoring of gaseous nitrogen losses from nitrogen fertilizers in model experiments, *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, **29**, 2207-2216.
 - 124 Debreczeni, K., Fischl, K., Heltai, Gy., Bálint, Á. (1997): Effect of N fertilization on the N-containing gases of the soil, *Acta Agronomica Hung.*, **45**, 163-172.
 - 125 Debreczeni, K., Fischl, K., Heltai, Gy., Bálint, Á. (1998): A nitrogén műtrágyázás hatása a talajból származó különböző nitrogén tartalmú gázokra, *Növénytermelés*, **47**, 155-164.
 - 126 Deutsch, R.D., Hieftje, G.M. (1981): Analytical characteristics of an atmospheric-pressure microwave-induced nitrogen plasma, 8th FACSS, Philadelphia, 222.
 - 127 Deutsch, R.D., Hieftje, G.M. (1982): Microarc sample introduction for the microwave induced nitrogen discharge at atmospheric pressure, 9th FACSS, Philadelphia, 50.
 - 128 Deutsch, R.D., Hieftje, G.M. (1983): Analysis of noise in MINDAP (microwave-induced nitrogen discharge at atmospheric pressure), 10th FACSS, Philadelphia, 420.
 - 129 Deutsch, R.D., Hieftje, G.M. (1984): Microsample introduction into the microwave-induced nitrogen discharge at atmospheric-pressure using a MicroArc atomizer, *Anal. Chem.*, **56**, 1923-1927.
 - 130 Dingjan, H.A., de Jong, H.J. (1981): A comparative study of two cavities for generating a microwave induced plasma in helium or argon as a detector in gas chromatography, *Spectrochim. Acta*, **36 B**, 325-331.
 - 131 Dingjan, H.A., de Jong, H.J. (1983): Determination of ratio formulae for organic compounds using a microwave induced plasma, *Spectrochim. Acta*, **38 B**, 777-781.
 - 132 Disam, A., Tschöppel, P., Tölg, G. (1982): Emission-spectrometric determination of traces of elements in aqueous-solutions by means of a mantle gas stabilized, capacitively coupled microwave plasma (CMP), *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **310**, 131-143.
 - 133 Dodge, W.B., Allen, R.O. (1981): Trace analysis by metastable energy-transfer for atomic luminescence, *Anal. Chem.*, **53**, 1279-1286.
 - 134 Doherty, M.P., Hieftje, G.M. (1984): Jet-impact nebulization for sample introduction

- in inductively coupled plasma spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, **38**, 405-412.
- 135 Donohue, D.L., Carter, J.E. (1978): Modified nebulizer for inductively coupled plasma spectrometry, *Anal. Chem.*, **50**, 686-687.
 - 136 Douglas, D.J., French, J.B. (1981): Elemental analysis with a microwave-induced plasma-quadrupole mass-spectrometer system, *Anal. Chem.*, **53**, 37-41.
 - 137 Douglas, D.J., Quan, E.J.K., Smith, R.G. (1983): Elemental analysis with an atmospheric-pressure plasma (MIP, ICP) quadrupole mass-spectrometer system, *Spectrochim. Acta*, **38 B**, 39-48.
 - 138 Drews, W., Weber, G., Tölg, G. (1989): Flow-injection system for the determination of nickel by means of MIP-OES after conversion to Ni(CO)₄, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **332**, 862-865.
 - 139 Drews, W., Weber, G., Tölg, G. (1990): Trace determination of nickel by microwave-induced plasma atomic emission-spectrometry after preconcentration of nickel tetracarbonyl on Chromosorb, *Anal. Chim. Acta*, **231**, 265-271.
 - 140 Duan, Y., Kong, X., Zhang, H., Liuano, J., Jin, Q. (1992): Evaluation of a low-powered argon microwave plasma discharge as an atomizer for the determination of mercury by atomic fluorescence spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 7-10.
 - 141 Ebdon, L., Hill, S., Ward, R.W. (1986): Directly coupled chromatography – atomic spectroscopy. 1. Directly coupled gas-chromatography – atomic spectroscopy – A review, *Analyst*, **111**, 1113-1138.
 - 142 Eberhardt, K., Buchert, G., Hermann, G., Trautmann, N. (1992): A microwave induced plasma operated at atmospheric and low-pressure as an ion-source for a mass separator, *Spectrochim. Acta*, **47 B**, 89-94.
 - 143 Eckert-Tilotta, S.E., Hawthorne, S.B., Miller, D.J. (1992): Comparison of commercially available atomic emission and chemiluminescence detectors for sulfur-selective gas-chromatographic detection, *J. Chromatogr.*, **591**, 313-323.
 - 144 Eierman, R.J., Piepmeier, E.H. (1986): Nitrogen isotope abundance ratio determination using molecular-emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **58**, 2474-2478.
 - 145 Engel, U., Bilgic, A.M., Haase, O., Voges, E., Broekaert, J.A.C. (2000): Microwave-induced plasma based on Micro-strip technology and its use for the atomic emission spectrometric determination of mercury with the aid of the cold vapor technique, *Anal. Chem.*, **72**, 193-197.
 - 146 Engel, U., Kehden, A., Voges, E., Broekaert, J.A.C. (1999): Direct solid atomic emission spectrometric analysis of metal samples by an argon microwave plasma torch coupled to spark ablation, *Spectrochim. Acta*, **54 B**, 1279-1289.
 - 147 Estes, S.A., Uden, P.C., Barnes, R.M. (1981): High-resolution gas-chromatography of trialkyllead chlorides with an inert solvent venting interface for microwave excited helium plasma detection, *Anal. Chem.*, **53**, 1336-1340.
 - 148 Estes, S.A., Uden, P.C., Barnes, R.M. (1981): Microwave-excited atmospheric-pressure helium plasma emission detection characteristics in fused-silica capillary gas-chromatography, *Anal. Chem.*, **53**, 1829-1837.
 - 149 Estes, S.A., Uden, P.C., Barnes, R.M. (1983): Determination of normal-butylated trialkyllead compounds by gas-chromatography with microwave plasma emission detection, *Anal. Chem.*, **54**, 2402-2405.
 - 150 Estes, S.A., Uden, P.C., Barnes, R.M. J. (1982): Plasma emission spectral detection for high-resolution gas-chromatographic study of group-IV organo-metallic compounds, *J. Chromatogr.*, **239**, 181-189.
 - 151 Evans, E.H., Caruso, J.A., Satzger, R.D. (1991): Evaluation of a tantalum-tip electrothermal vaporization sample introduction device for microwave-induced plasma mass-spectrometry and atomic emission-spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, **45**,

1478-1484.

- 152 Fallgatter, K., Svoboda, V., Winefordner, J.D. (1971): *Appl. Spectrosc.*, **25**, 347.
- 153 Fassel, V.A., Peterson, C.A., Abercrombie, F.N., Kniseley R.N. (1976): Simultaneous determination of wear metals in lubricating oils by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **48**, 516-519.
- 154 Faust, H. (1965): *Isotopenpraxis*, **1**, 62.
- 155 Faust, H. (1967): *Isotopenpraxis*, **3**, 100.
- 156 Fecher, P.A., Nagengast, A. (1994): Trace analysis in high matrix aqueous-solutions using helium microwave-induced plasma-mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1021-1027.
- 157 Fehér, B. (1998): CCD detektor és adatfeldolgozó rendszer fejlesztése nitrogén és stabil izotópjainak spektrometriás meghatározásához. Diplomamunka, GATE.
- 158 Fehér, B., Heltai, Gy. (2002): CCD-detektor és adatfeldolgozó rendszer fejlesztése a nitrogén stabilis izotópjainak optikai emissziós spektrometriás meghatározásához, *Magy. Kém. Foly.*, **108**, 379-384.
- 159 Fehér, B., Petróczky, K., Józsa, T., Heltai, Gy. (1999): CCD detektor alkalmazása N₂ emissziós molekulásávok detektálására, 42. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés előadásai, Veszprém, 222-225.
- 160 Fehsenfeld, F.C., Evenson, K.M., Broida, H.P. (1965): *Rev. Sci. Instr.*, **36**, 294.
- 161 Feuerbacher, H. (1991): *Operating Instructions of GMW-302 DR Microwave Generator*, Tübingen, 1991.
- 162 Fielden, P.R., Jiang, M., Snook, R.D. (1989): A laminar-flow microwave plasma detector for gas-chromatography, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 1444-1449.
- 163 Francis, G. (1960): *Ionization Phenomena in Gases*, Butterworth, London, 1960.
- 164 Fredericks, R.M., Asmussen, J. (1971): *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 508.
- 165 Fredericks, R.M., Asmussen, J. (1971): *J. Appl. Phys.*, **42**, 3647.
- 166 Fricke, F.L., Robbins, W.B., Caruso, J.A. (1978): Determination of germanium, arsenic, tin, selenium, and antimony by plasma emission spectrometry with hydride generation and chromatographic-separation, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **61**, 1118-1123.
- 167 Fricke, F.L., Rose, O., Caruso, J.A. (1975): Simultaneous multielement determination of trace-metals by microwave induced plasma coupled to Vidicon detector - carbon cup sample introduction, *Anal. Chem.*, **47**, 2018-2020.
- 168 Fricke, F.L., Rose, O., Caruso, J.A. (1976): Microwave-induced plasma coupled to a tantalum-strip vaporization assembly for trace-element analysis, *Talanta*, **23**, 317-320.
- 169 Fujishiro, Y., Kubota, M., Ishida, R. (1984): A study of designs of a cross flow nebulizer for ICP atomic emission-spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **39 B**, 617-620.
- 170 Füleky, Gy., Czinkota, I. (1993): Hot-water percolation (HWP) - A new rapid soil extraction method, *Plant and Soil*, **157**, 131-135.
- 171 Galante, L.J., Selby, M., Hieftje, G.M. (1988): A low-power Surfatron source for the atomic-emission-spectrometric detection of nonmetals in aqueous-solution, *Appl. Spectrosc.*, **42**, 559-567.
- 172 Gavlick, W.K., Stuff, J.R., Uden, P.C. (1990): Comparison of discharge-tubes for deuterium-specific gas-chromatographic detection with a microwave-induced plasma, *J. Chromatogr.*, **508**, 187-192.
- 173 Gehlhausen, J.M., Carnahan, J.W. (1989): Determination of aqueous fluoride with a helium microwave-induced plasma and flow-injection analysis, *Anal. Chem.*, **61**, 674-677.

- 174 Gilman, L., Grooms, W. (1988): Safety concerns associated with wet ashing samples under pressure heated by microwave-energy, *Anal. Chem.*, **60**, 1624-1625.
- 175 Godden, R.G., Thomerson, D.R. (1980): Generation of covalent hydrides in atomic-absorption spectroscopy - a review, *Analyst*, **105**, 1137-1156.
- 176 Goode, S.R., Chambers, B., Buddin, N.P. (1983): A critical-evaluation of the tangential flow torch microwave-induced plasma detector for gas-chromatography, *Appl. Spectrosc.*, **37**, 439-443.
- 177 Goode, S.R., Chambers, B., Buddin, N.P. (1985): Use of a tangential-flow torch with a microwave-induced plasma emission detector for gas-chromatography, *Spectrochim. Acta*, **40 B**, 329-333.
- 178 Goode, S.R., Otto, D.C. (1980): Some fundamental measurements of the atmospheric-pressure, microwave-induced discharge, *Spectrochim. Acta*, **35 B** 569-579.
- 179 Goto, H., Hirokawa, K., Suzuki, M. (1967): *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **225**, 130.
- 180 Gough, T.A., Pringuer, M.A., Sugden, K., Webb, K.S., Simpson, C.F. (1976): Pyridine catalyzed reaction of N-nitrosodimethylamine with heptafluorobutyric anhydride, *Anal. Chem.*, **48**, 583-585.
- 181 Govindaraju, K., Mevelle, G., Chouard, C. (1976): Automated optical emission spectrochemical bulk analysis of silicate rocks with microwave plasma excitation, *Anal. Chem.*, **48**, 1325-1331.
- 182 Gras, L., Mora, J., Todali, J.L., Hernandis, V., Canals, A. (1997): Behaviour of desolvation system based on microwave radiation heating for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **52 B**, 1201-1213.
- 183 Gray, A.L., Date, A.R. (1983): Inductively coupled plasma source-mass spectrometry using continuum flow ion extraction, *Analyst*, **108**, 1033-1050.
- 184 Greenfield, S., McGeahin, H. McD., Smith, P.B. (1975): *Talanta Review - Plasma emission sources in analytical spectroscopy. 2.*, *Talanta*, **22**, 553-562.
- 185 Greenfield, S., Jones, I., Berry, C.T. (1964): High pressure plasmas as spectroscopic emission sources, *Analyst*, **89**, 713-720.
- 186 Griem, H.R. (1964): *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1964., Chap. 6.
- 187 Griem, H.R. (1974): *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Academic Press, New York, 1974.
- 188 Gross, R., Platzer, B., Leitner, E., Schalk, A., Sinabell, H., Zach, H., Knapp, G. (1992): Atomic emission gas-chromatographic detection - Chemical and spectral interferences in the stabilized capacitive plasma (SCP), *Spectrochim. Acta*, **47 B**, 95-106.
- 189 Grossman, W.E.L., Eng, J., Toug, Y.C. (1972): Selectivity of a microwave discharge detector in the gas-chromatographic determination of dimethylmercury, *Anal. Chim. Acta*, **60**, 447-449.
- 190 Haas, D.L., Carnahan, J.W., Caruso, J.A. (1982): Direct aqueous nebulization into a modified cylindrical TM(010) resonance cavity capable of sustaining a high power He MIP under atmospheric conditions, *Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectry.*, Atlantic City.
- 191 Haas, D.L., Carnahan, J.W., Caruso, J.A. (1983): Atomic emission gas-chromatographic detection - Chemical and spectral interferences in the stabilized capacitive plasma (SCP), *Appl. Spectrosc.*, **37**, 82-85.
- 192 Haas, D.L., Caruso, J.A. (1982): Direct aqueous nebulization into a moderate power MIP, *9th FACSS*, Philadelphia.
- 193 Haas, D.L., Caruso, J.A. (1985): Moderate-power helium plasma as an element-selective detector for gas-chromatography of dioxins and other halogenated compounds, *Anal. Chem.*, **57**, 846-851.

- 194 Haas, D.L., Jamerson, J.D. (1987): Preliminary studies in the determination of the alkali metals by microwave induced plasma (MIP) spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **42 B**, 299-304.
- 195 Hagen, D.F., Belisle, J., Marhevka, J.S. (1983): Capillary-GC helium microwave emission detector characterization of fluorine containing metabolites in blood-plasma, *Spectrochim. Acta*, **38 B**, 377-385.
- 196 Halverson, S.L., Hatch, A. J. (1969): *Appl. Phys. Lett.*, **14**, 79.
- 197 Ham, N.S., Walsh, A. (1958): Microwave-powered Raman sources, *Spectrochim. Acta*, **12**, 88-93.
- 198 Hanamura, S., Smith, B.W., Winefordner, J.D. (1983): Speciation of inorganic and organometallic compounds in solid biological samples by thermal vaporization and plasma emission-spectrometry, *Anal. Chem.*, **55**, 2026-2032.
- 199 Heald, M.A., Wharton, C.B. (1965): *Plasma Diagnostics with Microwaves*, Wiley, New York, 1965., Chap. 11.
- 200 Helmer, D.J.C., Walters, J.P. (1984): Analysis of the effluent from a high-voltage spark discharge with a microwave-induced plasma, *Appl. Spectrosc.*, **38**, 392-398.
- 201 Helmer, D.J.C., Walters, J.P. (1984): Microscopic investigations of the material eroded by a high-voltage spark discharge, *Appl. Spectrosc.*, **38**, 399-405.
- 202 Heltai, Gy., Broekaert, J.A.C. (1991): Sample introduction problems of atmospheric MIPs, *Acta Chim. Hung.*, **128**, 599-611.
- 203 Heltai, Gy., Broekaert, J.A.C., Burba, P., Leis, F., Tschöpel, P., Tölg, G. (1990): Study of toroidal argon MIP and a cylindrical helium MIP for atomic emission spectrometry - II. Combination with graphite furnace vaporization and use for analysis of biological samples, *Spectrochim. Acta*, **45 B**, 857-866.
- 204 Heltai, Gy., Broekaert, J.A.C., Leis, F., Tölg, G. (1990): Study of a toroidal argon and a cylindrical helium microwave induced plasma for analytical atomic emission spectrometry- I. Configurations and spectroscopic properties, *Spectrochim. Acta*, **45 B**, 301-311.
- 205 Heltai, Gy., Debreczeni, K., Bakonyi, G., Bálint, Á., Nótás, E. (1995): An ecological approach of N-cycling in mesocosm experiments, *J. Biol. Horticulture and Agriculture*, **11**, 265-272.
- 206 Heltai, Gy., Debreczeni, K., Bakonyi, G., Kecskés, M. (1995): Evaluation of the impact of different inorganic N-sources on the N-transformation processes of the soil-plant-atmosphere system using the ¹⁵N-tracer technique, *Bulletin of the Univ. of Agric. Sci., Gödöllő*, 1-8.
- 207 Heltai, Gy., Debreczeni, K., Bálint, Á., Nótás, E., Tarr, Zs., Józsa, T. (1998): Analytical and methodological development of ¹⁵N-tracer technique for soil nitrogen transformation studies, *Communications in Soil science and Plant Analysis*, **29**, 1875-1890.
- 208 Heltai, Gy., Debreczeni, K., Kecskés, M., Bakonyi, G., Kiss, E., Bálint, Á., Tímári, S., Nótás, E., Kiss, I., Fischl, K., Wittmann, Zs., Stefanovits, P. (1994): Evaluation of enviromental impact of N-fertilization on plant-soil-agroecosystem, using ¹⁵N-tracer technique (Methodological aspects), *Bull. Univ. Agric. Sci.*, 55-67.
- 209 Heltai, Gy., Fehér, B. (2002): Mikrohullámú plazmák és analitikai alkalmazásuk, *Magyar Kémikusok Lapja*, 2002/különszám, 40-45.
- 210 Heltai, Gy., Fehér, B., Józsa, T., Percsich, K. (2000): Cr(III)/Cr(VI) speciációs elemzése MIP-AES és ICP-AES elemspecifikus detektálással, *Magy. Kém. Foly.*, **106**, 201-207.
- 211 Heltai, Gy., Fehér, B., Percsich, K., Barabás, B., Fekete, I. (2002): Application of sequential extraction with supercritical CO₂, subcritical H₂O, and an H₂O/CO₂ mixture for estimation of environmentally mobile heavy metal fractions in

- sediments, *Anal. Bioanal. Chem.*, **373**, 863-866.
- 212 Heltai, Gy., Fekete, I., Gémesi, Z., Percsich, K., Flórián, K., Tarr, Zs. (1998): Environmental evaluation of a local lake chain affected by wastewater by means of spectrochemical analytical methods, *Microchemical Journal*, **59**, 125-135.
 - 213 Heltai, Gy., Füleky, Gy. (1992): Soil analysis and nutrition capacity, *Microchemical Journal*, **46**, 4-19.
 - 214 Heltai, Gy., Józsa, T. (1995): ^{15}N -Tracer Technique with MIP-OES Detection of Stable N-isotopes for Soil Ecological Studies, *Microchem. J.* **51**, 245-255.
 - 215 Heltai, Gy., Józsa, T., Percsich, K. (1996): A possibility of element specific detection in HPLC by means of MIP-AES coupled with hydraulic high pressure nebulization, *Fresenius' J., Anal. Chem.*, **335**, 638-641.
 - 216 Heltai, Gy., Józsa, T., Percsich, K., Fekete, I., Tarr, Zs. (1999): Application of MIP-AES as element specific detector for speciation analysis, *Fresenius' J., Anal. Chem.*, **363**, 487-490.
 - 217 Heltai, Gy., Kecskés, M., Nótás, E., Tímári, S., Bálint, Á. (1991): Transformation of $^{15}\text{NH}_4$ $^{15}\text{NO}_3$ fertilizer in brown forest soil; in: stable isotopes in plant nutrition, soil fertility and environmental studies, *Proc. of Symp. in Vienna 1990*, ed: International Atomic Energy Agency, Vienna, 341-344.
 - 218 Heltai, Gy., Kriszt, B., Szoboszlay, S. (1994): ^{15}N -detection method for testing denitrification activity of certain soil microorganism, 8th Nitrogen Workshop, Gent.
 - 219 Heltai, Gy., Percsich, K. (1992): Új típusú, zártedényzetű hazai mikrohullámú roncsoló berendezés biológiai minták feltárása, *Anyagvizsgálók Lapja*, **2**, 111-112.
 - 220 Heltai, Gy., Percsich, K. (1994): Moderated pressure microwave digestion system for preparation of biological samples, *Talanta*, **41**, 1067-1072.
 - 221 Heltai, Gy., Percsich, K., Fekete, I., Barabás, B., Józsa, T. (2000): Speciation of waste water sediments, *Microchemical Journal*, **67**, 43– 51.
 - 222 Heltai, Gy., Percsich, K., Halász, G., Jung, K., Fekete, I.: Estimation of ecotoxicological potential of contaminated sediments based on a sequential extraction procedure with supercritical CO_2 and subcritical H_2O solvents, *Microchem. J.*, **79**, 231-237 (2005).
 - 223 Herrmann, R., Alkemade, C.T.J. (1963): *Chemical Analysis by Flame Photometry*, Wiley, New York.
 - 224 Herzberg, G. (1930): *Z. Phys. Chem., Abt. B*, **9**, 43.
 - 225 Herzberg, G. (1950): *Spectra of Diatomic Molecules*, D. van Nostrand, Princeton.
 - 226 Hetland, S., Martinsen, J., Radzuk, B., Thomassen, Y. (1991): *Anal. Sci.*, **7**, 1029.
 - 227 Hingle, D.N., Kirkbright, G.F., Bailey, R.M. (1969): A simple low-power reduced-pressure microwave plasma source for emission spectroscopy, *Talanta*, **16**, 1223-1225.
 - 228 Hoare, H.C., Mostyn, R.A. (1967): Emission spectrometry of solutions and powders with a high-frequency plasma source, *Anal. Chem.*, **39**, 1153-1155.
 - 229 Hoch, M., Weisser, H.R. (1950): *Helv. Chim. Acta*, **33**, 2128.
 - 230 Hoefs, J. (1973): *Stable Isotope Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
 - 231 Holman, D.W., Vickers, T.J. (1982): Optical-emission spectroscopy with a microwave-induced plasma in a sealed microtube, *Talanta*, **29**, 419-421.
 - 232 Hood, W.H., Niemczik, T.M. (1986): Determination of sulfur-containing and phosphorus-containing compounds using metastable transfer emission-spectrometry, *Anal. Chem.*, **58**, 210-215.
 - 233 Hood, W.H., Niemczik, T.M. (1987): Determination of arsenic, selenium, and antimony using metastable transfer emission-spectrometry, *Anal. Chem.*, **59**, 2468-

- 2472.
- 234 Houpt, P.M. (1976): Physical phenomena and analytical applications of helium microwave discharges, *Anal. Chim. Acta*, **86**, 129-138.
 - 235 Huang, M., Shirasaki, T., Hirabayashi, A., Koizumi, H. (1999): Microliter sample introduction for microwave-induced plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **71**, 427-432.
 - 236 Hubert, J., Moisan, M., Ricard, A. (1979): New microwave plasma at atmospheric-pressure, *Spectrochim. Acta*, **34 B**, 1-10.
 - 237 Ishizuka, T., Uwamino, Y. (1980): Atomic emission-spectrometry of solid samples with laser vaporization microwave induced plasma system, *Anal. Chem.*, **52**, 125-129.
 - 238 Isshiki, K., Sohrin, Y., Karatini, H., Nakayama, E. (1989): Preconcentration of chromium(III) and chromium(VI) in sea-water by complexation with quinolin-8-ol and adsorption on macroporous resin, *Anal. Chim. Acta*, **224**, 55-64.
 - 239 Ivanova, E., Schaldach, G., Berndt, H. (1992): Hydraulic high-pressure nebulization sample introduction for direct analysis or on-line matrix separation and trace preconcentration in flame AAS, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **342**, 47-50.
 - 240 Jakubowski, N., Feldmann, I., Stüwer, D. (1992): Analytical improvement of pneumatic nebulization in ICP-MS by desolvation, *Spectrochim. Acta*, **47 B**, 107-118.
 - 241 Jakubowski, N., Feldmann, I., Stüwer, D., Berndt, H. (1992): Hydraulic high pressure nebulization - application of a new nebulization system for inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **47 B**, 119-129.
 - 242 Jankowski, K. (1994): Application of the microwave-induced plasma-atomic emission-spectrometry to platinum metals analysis, *Chem. Anal. (Varsaw)*, **39**, 381-387.
 - 243 Jankowski, K. (1995): Determination of small amounts of palladium in wastes from reworking of spent catalysts by microwave induced plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **317**, 365-369.
 - 244 Jankowski, K. (2001): Microdetermination of phosphorus in organic materials from polymer industry by microwave-induced plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion, *Microchem. J.*, **70**, 41-49.
 - 245 Jankowski, K., Karmasz, D., Ramsza, A., Reszke, E. (1997): Characteristics of nebulizers for microwave induced plasma atomic emission spectrometry. II. Ultrasonic nebulizers, *Spectrochim. Acta*, **52 B**, 1813-1823.
 - 246 Jankowski, K., Karmasz, D., Starski, L., Ramsza, A., Waszkiewicz, A. (1997): Characteristics of nebulizers for microwave induced plasma atomic emission spectrometry. I. Pneumatic nebulizers, *Spectrochim. Acta*, **52 B**, 1801-1812.
 - 247 Jankowski, K., Parosa, R., Ramsza, A., Reszke, E. (1999): Vertically positioned axially viewed aerosol cooled plasma - a new design approach for microwave induced plasma optical spectrometry with solution nebulization, *Spectrochim. Acta*, **54 B**, 515-525.
 - 248 Jarosz, J., Mermet, J.M., Robin, J. P. (1978): Spectrometric study of a 40-MHz inductively coupled plasma. 3. Temperatures and electron number density, *Spectrochim. Acta*, **33 B**, 55-78.
 - 249 Jecht, U., Kessler, W. (1963): *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **198**, 27.
 - 250 Jiang, M.R., Fielden, P.R., Snook, R.D. (1991): Performance of a laminar-flow torch microwave plasma detector for gas-chromatography, *Appl. Spectrosc.*, **45**, 227-230.
 - 251 Jin, Q., Zhu, C., Brushwyler, K., Hieftje, G.M. (1990): An efficient and inexpensive

- ultrasonic nebulizer for atomic spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, **44**, 183-186.
- 252 Jin, Q.H., Zhu, C., Borer, M.W., Hieftje, G.M. (1991): A microwave plasma torch assembly for atomic emission-spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **46 B**, 417-430.
 - 253 Jinfu, Y., Jingyu, Z., Schickling, C., Broekaert, J.A.C. (1996): Study of a microwave induced argon plasma sustained in a TE101 cavity as spectrochemical emission source coupled with graphite furnace evaporation, *Spectrochim. Acta*, **51 B**, 551-562.
 - 254 Johnson, E.O., Malter, L. (1949): *Phys. Rev.*, **76**, 1411.
 - 255 Johnson, E.O., Malter, L. (1950): *Phys. Rev.*, **80**, 58.
 - 256 Jones, D.R., Tung, H.C., Manahan, S.E. (1976): Mobile phase effects on atomic-absorption detectors for high-speed liquid-chromatography, *Anal. Chem.*, **48**, 7-10.
 - 257 Jonkers, J., Vos, H.P.C., van der Mullen, J.A.M., Timmermans, E.A.H. (1996): On the atomic state densities of plasmas produced by the "torche a injection axiale", *Spectrochim. Acta*, **51 B**, 457-465.
 - 258 Józsa, T., Fehér, B., Heltai, Gy., Percsich, K. (2000): Cr(III)/Cr(VI) speciáció különböző plazma AES-detektorokkal, 43. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés előadásai, Zalaegerszeg, 55.
 - 259 Józsa, T., Heltai, Gy., Mentler, A., Pfeffer, M. (1995): Stabil nitrogénizotópok arányának meghatározása C/N-elemanalizátor és MIP-OES detektor összekapcsolásával, *Magy. Kém. Foly.*, **101**, 241-247.
 - 260 Kalnicky, D.J., Fassel, V.A., Kniseley, R.N. (1977): Excitation temperatures and electron number densities experienced by analyte species in inductively coupled plasmas with and without presence of an easily ionized element, *Appl. Spectrosc.*, **31**, 137-150.
 - 261 Kalnicky, D.J., Kniseley, R.N., Fassel, V.A. (1975): Inductively coupled plasma-optical emission-spectroscopy - excitation temperatures experienced by analyte species, *Spectrochim. Acta*, **30 B**, 511-525.
 - 262 Kántor, T. (1983): New approaches to the separation of evaporation and atomization-excitation in atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **38 B**, 1483-1495.
 - 263 Kántor, T. (2000): Sample introduction with graphite furnace electrothermal vaporization into an inductively coupled plasma: effects of streaming conditions and gaseous phase additives, *Spectrochim. Acta*, **55 B**, 431-448.
 - 264 Kawaguchi, H., Atsuya, I., Vallee, B.L. (1977): Inter-element effects and a possible excitation mechanism in a low-pressure microwave induced helium plasma, *Anal. Chem.*, **49**, 266-270.
 - 265 Kawaguchi, H., Auld, D.S. (1975): Microanalytical system for determination of picogram quantities of metals in metalloenzymes, as illustrated with zinc-containing enzymes, *Clin. Chem.*, **21**, 591-594.
 - 266 Kawaguchi, H., Hasegawa, M., Mizuike, A. (1972): *Bunko Kenkyu*, **21**, 36.
 - 267 Kawaguchi, H., Hasegawa, M., Mizuike, A. (1972): Emission spectrometry of solutions with a low-wattage microwave discharge, *Spectrochim. Acta*, **27 B**, 205-210.
 - 268 Kawaguchi, H., Okada, M., Mizuike, A. (1976): Low-wattage microwave torch discharge for emission spectrometry of trace-elements in solutions, *Bunseki Kagaku*, **25**, 344-346.
 - 269 Kawaguchi, H., Sakamoto, T., Mizuike, A. (1973): Emission spectrometric detection of metal chelates separated by gas chromatography, *Talanta*, **20**, 321-326.
 - 270 Kawaguchi, H., Vallee, B.L. (1975): Microwave excitation emission spectrometry - determination of picogram quantities of metals in metalloenzymes, *Anal. Chem.*, **47**, 1029-1034.

- 271 Kersten, M., Förstner, U. (1989): In: G. E. Batley ed. Trace element speciation: analytical methods and problems, CRC Press, Boca Ratou, USA, 1989.
- 272 Kessler, W. (1971): *Glastech. Ber.*, **44**, 479.
- 273 Kimber, G.M., Kokot, S. (1990): Practical options for microwave digestions, *Trends Anal. Chem.*, **9**, 203-207.
- 274 Kingston, H.M., Jassie, L.B. (1986): Microwave-energy for acid decomposition at elevated-temperatures and pressures using biological and botanical samples, *Anal. Chem.*, **58**, 2534-2541.
- 275 Kingston, H.M., Jassie, L.B. (1988): *Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice*, American Chemical Society, Washington D.C.
- 276 Kirchhoff, G., Bunsen, R. (1861): *Pogg. Ann. d. Physik*, **113**, 337.
- 277 Kitagawa, K., Takenchi, T. (1972): Spectroscopic studies of microwave-excited plasma, *Anal. Chim. Acta*, **60**, 309-318.
- 278 Kniseley, R.N., Amenson, H., Butler, C.C., Fassel, V.A. (1974): *Appl. Spectrosc.*, **28**, 285.
- 279 Kollotzek, D., Oechsle, D., Kaiser, G., Tschöpel, P., Tölg, G. (1984): Application of a mixed-gas MIP as on-line element-specific detector, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **318**, 485-489.
- 280 Kollotzek, D., Tschöpel, P., Tölg, G. (1982): ES analysis of solutions using microwave-induced polyfilament and toroidal plasma. I. The radial distribution of signal and background intensities, *Spectrochim. Acta*, **37 B**, 91-100.
- 281 Kollotzek, D., Tschöpel, P., Tölg, G. (1984): Three-filament and toroidal MIPs as radiation sources for emission spectrometric analysis of solutions and gaseous samples. II. Analytical performance, *Spectrochim. Acta*, **39 B**, 625-632.
- 282 Kornblum, G.R., de Galan, L. (1974): Arrangement for measuring spatial distributions in an argon induction coupled RF plasma, *Spectrochim. Acta*, **29 B**, 249-261.
- 283 Kornblum, G.R., de Galan, L. (1977): Spatial-distribution of temperature and number densities of electrons and atomic and ionic species in an inductively coupled RF argon plasma, *Spectrochim. Acta*, **32 B**, 71-96.
- 284 Koropchak, J.A., Win, D.H. (1986): Thermospray interfacing for flow-injection analysis with inductively coupled plasma atomic emission-spectrometry, *Anal. Chem.*, **58**, 2558-2561.
- 285 Kujirai, O., Yamada, K. (1994): Simultaneous determination of 7 trace impurities (Al, As, Cr, Fe, Ti, V and Zr) and high-purity nickle metal and nickel-oxide by coprecipitation and inductively-coupled plasma-atomic emission-spectrometry, *Fresenius' J., Anal. Chem.*, **348**, 719-723.
- 286 Lampe, F.W., Risby, T.H., Serravallo, F.A. (1977): Steady-state kinetic treatment of emission from reduced pressure microwave induced discharges in helium, *Anal. Chem.*, **49**, 560-563.
- 287 Layman, L.R., Hieftje, G.M. (1975): New, computer-controlled microwave discharge emission spectrometer employing MicroArc sample atomization for trace and micro elemental analysis, *Anal. Chem.*, **47**, 194-202.
- 288 Layman, L.R., Lichte, F.E. (1982): Glass frit nebulizer for atomic spectrometry, *Anal. Chem.*, **54**, 638-642.
- 289 Leis, F. (1987): *Proceedings of 30th Hungarian Conference on Spectral Analysis, Debrecen, 1987*, p. 69-76, ed. KLTE 87-89.
- 290 Leis, F., Bauer, H.E., Prodan, L., Niemax, K. (2001): Investigations on laser ablation-microwave induced plasma-atomic emission spectrometry using polymer samples, *Spectrochim. Acta B*, **56**, 27-35.
- 291 Leis, F., Broekaert, J.A.C. (1984): A high power MIP for the analysis of solutions, *Spectrochim. Acta*, **39 B**, 1459-1465.

- 292 Leis, F., Laqua, K. (1978): Emission-spectrum analysis with excitation of laser-produced vapor of solid samples in microwave-discharge. 1. Principles of the method and experimental developments, *Spectrochim. Acta*, **33 B**, 727-740.
- 293 Leis, F., Laqua, K. (1979): Emission-spectroscopy with excitation of laser vaporized solid material in microwave-discharge. 2. Analytical applications, *Spectrochim. Acta*, **34 B**, 307-316.
- 294 Leonard, D.R., Lucas, J.G., Young, A.C. (1982): Improved microwave cavity for N-15 spectroscopic analysis, *Lab. Pract.*, **31**, 334.
- 295 Leprince, P., Matthieussant, G., Allis, W.P. (1971): *J. Appl. Phys.*, **42**, 412.
- 296 Lichte, F.E., Skogerboe, R.K. (1972): Emission spectrometric determination of trace amounts of mercury, *Anal. Chem.*, **44**, 1321-1323.
- 297 Lichte, F.E., Skogerboe, R.K. (1972): Emission spectrometric determination of arsenic, *Anal. Chem.*, **44**, 1480-1482.
- 298 Lichte, F.E., Skogerboe, R.K. (1973): *Anal. Chem.*, **45**, 399.
- 299 Lin, Y., Wallace, C.G. (1990): *Anal. Lett.*, **23**, 1477.
- 300 Linscheid, M., Ohlendorf, R. (1986): *Adv. Mass. Spectrom.*, **1985**, 619.
- 301 Littlejohn, D., Barnett, N.W., Tyson, J.F., Walton, S.J. (1989): Atomic spectrometry update - atomization and excitation, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 151-196 R.
- 302 Littlejohn, D., Jowitt, R., Shuttler, I.L., Sparkes, S.T., Tyson, J.F., Walton, S.J. (1990): Atomic spectrometry update - atomization and excitation, *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 179-241 R.
- 303 Lobinski, R., Adams, F.C. (1992): Ultratrace speciation analysis of organolead in water by gas-chromatography atomic emission-spectrometry after in-liner preconcentration, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 987-992.
- 304 Lobinski, R., Adams, F.C. (1993): Recent advances in speciation analysis by capillary gas-chromatography microwave induced plasma atomic emission-spectrometry, *Trends in Anal. Chem.*, **12**, 41-49.
- 305 Locqueneux-Lefebvre, M., Ricard, A. (1977): Nitrogen excitation caused by a microwave-discharge at high-pressures, *Rev. Phys. Appl.*, **12**, 1213-1217.
- 306 Long, G.L., Perkins, L.D. (1987): Direct introduction of aqueous samples into a low-powered microwave-induced plasma for atomic emission-spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, **41**, 980-985.
- 307 Lopez-Molinero, A., Castillo, J.R., Mermet, J.M. (1990): Observations on the determination of osmium by inductively-coupled plasma atomic emission-spectroscopy, *Talanta*, **37**, 895-899.
- 308 Luffer, D.R., Galante, L.J., David, P.A., Novotny, M., Hieftje, G.M. (1988): Evaluation of a supercritical fluid chromatograph coupled to a surface-wave-sustained microwave-induced plasma detector, *Anal. Chem.*, **60**, 1365-1369.
- 309 Luge, S., Broekaert, J.A.C. (1994): The use of optical-emission spectrometry with microwave-induced plasma (MIP) discharges in a surfatron combined to different types of hydride generation for the determination of arsenic, *Mikrochim. Acta*, **113**, 277-286.
- 310 Luo, S.K., Berndt, H. (1994): Sample introduction in ICP spectrometry by hydraulic high-pressure nebulization, *Spectrochim. Acta*, **49 B**, 485-492.
- 311 MacDonald, A.D. (1966): *Microwave Breakdown in Gases*, J. Wiley, New York, 1966.
- 312 MacDonald, A.D., Matthews, J.H. (1956): *Can. J. Phys.*, **34**, 395.
- 313 Magyar Szabvány, MSZ 21470-50 (1998).
- 314 Matousek, J.P., Orr, B.J., Selby, M. (1984): Microwave-Induced Plasmas: Implementation and Application; in: *Progr. analyt. atom. Spectrosc.*, **7**, 275-314.

- 315 Matousek, J.P., Orr, B.J., Selby, M. (1984): Spatial emission properties of a microwave-induced plasma, *Appl. Spectrosc.*, **38**, 231-239.
- 316 Matousek, J.P., Orr, B.J., Selby, M. (1986): Interferences due to easily ionized elements in a microwave-induced plasma system with graphite-furnace sample introduction, *Spectrochim. Acta*, **41 B**, 415-429.
- 317 Matousek, J.P., Orr, B.J., Selby, M. (1986): Spectrometric analysis of nonmetals introduced from a graphite-furnace into a microwave-induced plasma, *Talanta*, **33**, 875-882.
- 318 Matousek, J.P., Orr, B.J., Selby, M. (1989): Further observations on the spatial emission properties of a microwave-induced plasma in argon, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 573-576.
- 319 Matsumoto, A., Nakahara, T. (2003): Determination of carbon in aqueous solutions by atmospheric-pressure helium microwave induced plasma atomic emission spectrometry with gas-phase sample introduction technique, *Anal. Sci.*, **19**, 395-400.
- 320 Matsumoto, A., Oheda, A., Nakahara, T. (2003): Simultaneous determination of arsenic, bismuth, antimony and selenium in steels by high power nitrogen microwave induced plasma atomic emission spectrometry coupled with hydride generation technique, *Bunseki Kagaku*, **52**, 597-604.
- 321 Matusiewicz, H. (1986): Thermal vaporization for inductively coupled plasma optical-emission spectrometry – A review, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1**, 171-184.
- 322 Matusiewicz, H. (1990): Thermal vaporization for sample introduction in microwave induced plasma analytical emission-spectrometry, *Spectrochim. Acta. Rev.*, **13**, 47-68.
- 323 Matusiewicz, H. (1992): A novel microwave plasma cavity assembly for atomic emission-spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **47 B**, 1221-1227.
- 324 Matusiewicz, H. (1993): Use of the Hildebrand grid nebulizer as a sample introduction system for microwave-induced plasma spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 961.
- 325 Matusiewicz, H., Sturgeon, R.E. (1989): Present status of microwave sample dissolution and decomposition for elemental analysis, *Prog. Anal. Spectrosc.*, **12**, 21-39.
- 326 Matusiewicz, H., Sturgeon, R.E., Berman, S.S. (1994): In situ hydride generation preconcentration of arsenic in a graphite furnace with sample vaporization into a microwave induced plasma for emission spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **45 B**, 209-214.
- 327 Mavrodineanu, R., Hughes, R.C. (1963): Excitation in radio-frequency discharges, *Spectrochim. Acta*, **19**, 1309-1317.
- 328 McCaffrey, J.T., Michel, R.G. (1983): Carbon furnace for sample introduction into a metastable nitrogen plasma, *Anal. Chem.*, **55**, 2175-2179.
- 329 McCormack, A.J., Tong, S.C., Cooke, W.D. (1965): *Anal. Chem.*, **37**, 1470.
- 330 McKinnon, P.W., Giess, K.C., Knight, T.V. (1981): in Barnes, R.M., ed. *Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis*, Heyden, London, p. 287.
- 331 McLean, W.R., Stanton, D.L., Penketh, G.E. (1973): *Analyst*, **98**, 432.
- 332 McWhirter, R.W.P. (1965): "Spectral Intensities" in *Plasma Diagnostic Techniques*, Huddleston, R.H. and Leonard, S.L. Eds., Academic Press, New York, 1965., Chap. 5.
- 333 MEDITEST-DIGMED mikrohullámú roncsoló berendezés, *Műszerkönyv*, Budapest (1992).

- 334 Meier, G. (1986): Emission spectroscopic N-15 analysis 1985, *Isotopenpraxis*, **22**, 181-184.
- 335 Meier, G., Müller, G. (1965): *Isotopenpraxis*, **1**, 53.
- 336 Meinhard, J.E. (1976): *ICP Inf. Newslett.*, **2**, 163.
- 337 Mermet, J. M., Robin, J.P. (1968): Ultrasonic nebulizer for easily changing sample solutions, *Anal. Chem.*, **40**, 1918-1920.
- 338 Michalke, B. (1999): Quality control and reference materials in speciation analysis, *Fresenius' J., Anal. Chem.*, **363**, 439-445.
- 339 Michlewicz, K.G., Carnahan, J.W. (1985): Determination of aqueous chloride by direct nebulization into a helium microwave plasma, *Anal. Chem.*, **57**, 1092-1095.
- 340 Michlewicz, K.G., Urh, J.J., Carnahan, J.W. (1985): A microwave induced plasma system for the maintenance of moderate power plasmas of helium, argon, nitrogen and air, *Spectrochim. Acta*, **40 B**, 493-499.
- 341 Middelboe, V., Saaby Johansen, H. (1978): A simple and reasonably accurate method for optical analysis of C-12-C-13 ratios in carbon-dioxide, *Appl. Spectrosc.*, **32**, 511-513.
- 342 Mierzwa, J., Brandt, R., Broekaert, J.A.C., Tschöpel, P., Tölg, G. (1996): Performance of a microwave-induced plasma (MIP) operated in a liquid-cooled discharge tube for atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **51 B**, 117-126.
- 343 Miller, J.W., Uden, P.C., Barnes, R.M. (1982): Determination of trichloroacetic-acid at the part-per-billion level in water by precolumn trap enrichment gas-chromatography with microwave plasma emission detection, *Anal. Chem.*, **54**, 485-488.
- 344 Mitchell, D.G., Aldous, K.M., Canelli, E. (1977): Determination of organic-carbon by thermal volatilization-plasma emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **49**, 1235-1238.
- 345 Mohamed, M.M., Uchida, T., Minami, S. (1989): A pulse-operated microwave-induced plasma source, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 129-134.
- 346 Mohamed, M.M., Uchida, T., Minami, S. (1989): Direct sample introduction of solid material into a pulse-operated MIP, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 794-800.
- 347 Moisan, M., Sauvé, G., Zakrzewski, Z., Hubert, J. (1994): An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch: the TIA design, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **3**, 584-592.
- 348 Montes-Bayon, M., Camuna-Aguilar, F., Pereiro, R., Sanchez-Uria, J., Sanz-Medel, A. (1996): The effect of two gases forming supercritical fluids (Xe and CO₂) on the spectral characteristics and analytical capabilities of microwave induced plasmas, *Spectrochim. Acta*, **51 B**, 685-695.
- 349 Moore, C.E. (1950): An Ultraviolet Multiplet Table, NBS Circular **488**, US Government Printing Office, Washington DC, 1950.
- 350 Moore, C.E. (1972): A Revised Multiplet Table of Astrophysical Interest, NSRDS-NBS **40**, US Government Printing Office, Washington DC, 1972.
- 351 Motley, C.B., Long, G.L. (1990): Evaluation of sample introduction techniques of packed-column SFC into an MIP, *Appl. Spectrosc.*, **44**, 667-672.
- 352 Motley, C.B., Long, G.L. (1990): Examination of a helium highly efficient microwave-induced plasma as an element-selective detector for supercritical fluid chromatography, *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 477-482.
- 353 Moussounda, P.S., Ranson, P., Mermet, J.M. (1985): Spatially resolved spectroscopic diagnostics of an argon MIP produced by surface-wave propagation (Surfatron), *Spectrochim. Acta*, **40 B**, 641-651.
- 354 Moye, H.A. (1967): Improved microwave emission gas chromatography detector for pesticide residue analysis, *Anal. Chem.*, **39**, 1441-1445.

- 355 Mulligan, K.J., Caruso, J.A., Fricke, F.L. (1980): Determination of polybrominated biphenyl and related-compounds by gas-liquid-chromatography with a plasma emission detector, *Analyst*, **105**, 1060-1067.
- 356 Mulligan, K.J., Hahn, M.H., Caruso, J.A., Fricke, F.L. (1979): Comparison of several microwave cavities for the simultaneous determination of arsenic, germanium, antimony, and tin by plasma emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **51**, 1935-1938.
- 357 Murayama, S. (1968): *J. Appl. Phys.*, **39**, 5478.
- 358 Murayama, S. (1970): Effect of sodium on the intensity distribution of rare-earth elements in a 2469 MHz discharge, *Spectrochim. Acta*, **25 B**, 191-200.
- 359 Murayama, S., Matsuno, H., Yamamoto, M. (1968): Excitation of solutions in a 2450 MHz discharge, *Spectrochim. Acta*, **23 B**, 513-514.
- 360 Na, H.C., Niemczyk, T.M. (1982): Trace-metal determination by metastable transfer emission-spectroscopy, *Anal. Chem.*, **54**, 1839-1843.
- 361 Na, H.C., Niemczyk, T.M. (1983): Interferences in electrothermal atomization metastable transfer emission-spectrometry, *Anal. Chem.*, **55**, 1240-1245.
- 362 Nadkarni, R.A. (1984): Applications of microwave-oven sample dissolution in analysis, *Anal. Chem.*, **56**, 2233-2237.
- 363 Nakahara, T., Morimoto, S., Wasa, T.J. (1992): Analyte volatilization procedure for continuous-flow determination of bromine by atmospheric-pressure helium microwave-induced plasma atomic emission-spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 211-217.
- 364 Nakashima, R., Sasaki, S., Shibata, S. (1974): Determination of niobium, titanium and zirconium by high-frequency plasma torch emission spectrometry and its application to steel, *Anal. Chim. Acta*, **70**, 265-274.
- 365 Niemczyk, T.M., Na, H.C. (1983): Metastable transfer emission-spectroscopy, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **19**, 363-429.
- 366 Nixon, D.E., Fassel, V.A., Kniseley, R.N. (1974): Inductively coupled plasma-optical emission analytical spectroscopy. Tantalum filament vaporization of microliter samples, *Anal. Chem.*, **46**, 210-213.
- 367 Nótás, E., Bálint, Á., Heltai, Gy., Tarr, Zs., Tímári, S. (1997): N-cycle studies in a soil core incubation experiment, *Acta Agronomica Hung.*, **45**, 173-185.
- 368 Nótás, E., Bálint, Á., Heltai, Gy., Tarr, Zs., Tímári, S. (1998): Nitrogén műtrágya átalakulásának vizsgálata talajoszlop modellkísérletben, *Növénytermelés*, **47**, 139-153.
- 369 Nótás, E., Debreczeni, K., Fischl, K., Heltai, Gy. (2002): Transformation of Nitrogen Fertilizers in Greenhouse Experiments, *Agrokémia és Talajtan*, **51**, 1-2.
- 370 Nótás, E., Debreczeni, K., Fischl, K., Heltai, Gy. (2003): Különböző nitrogénműtrágyák és eltérő talajnedvességszintek hatása a talaj-növény-légkör rendszer N-mérlegére, *Növénytermelés*, **52**, 667-678.
- 371 Novak, J.W., Lillie, D.E., Boorn, A.W., Browner, R.F. (1980): Fixed cross-flow nebulizer for use with inductively coupled plasmas and flames, *Anal. Chem.*, **52**, 576-579.
- 372 Ohata, M., Ichinose, T., Furuta, N., Shinohara, A., Chiba, M. (1998): Isotope dilution analysis of Se in human blood serum by using high-power nitrogen microwave-induced plasma mass spectrometry coupled with a hydride generation technique, *Anal. Chem.*, **70**, 2726-2730.
- 373 Oki, Y., Uda, H., Honda, C., Maeda, M., Izumi, J., Morimoto, T., Tanoura, M. (1990): Laser-induced-fluorescence detection of sodium atomized by a microwave-induced plasma with tungsten filament vaporization, *Anal. Chem.*, **62**, 680-683.
- 374 Olson, K.W., Haas, W.J., Fassel, V.A. (1977): Multielement detection limits and sample nebulization efficiencies of an improved ultrasonic nebulizer and a

- conventional pneumatic nebulizer in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **49**, 632-637.
- 375 Pack, B.W., Hieftje, G.M. (1997): An improved microwave plasma torch for atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **52 B**, 2163-2168.
 - 376 Pasko, K.M., Hallowell, J.R., Delenay, M.F. (1982): Element ratio determination using the microwave plasma emission detector for GC, 9th FACCs, Philadelphia.
 - 377 Pella, A., Colombo, J. (1973): *Mikrochim. Acta*, 1973, 697-719.
 - 378 Percsich, K., Barabás, B., Heltai, Gy., Józsa, T., Fekete, I., Fehér, B. (2000): SFE alkalmazása üledékek szekvens extrakciójában, 43. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés előadásai, Zalaegerszeg, 2000, 88-92 p.
 - 379 Pereiro, I.R., Wasik, A., Lobinski, R. (1999): Speciation of organotin in sediments by multicapillary gas chromatography with atomic emission detection after microwave-assisted leaching and solvent extraction-derivatization, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363**, 460-465.
 - 380 Pergantis, S.A., Heithmar, E.M., Hinners, T.A. (1995): Microscale flow-injection and microbore high-performance liquid-chromatography coupled with inductively-coupled plasma-mass spectrometry via a high-efficiency nebulizer, *Anal. Chem.*, **67**, 4530-4535.
 - 381 Perpall, H.J., Uden, P.C., Deming, R.L. (1987): Empirical and molecular formula determination of polymer pyrolyzates by multi-referencing GC-MIP spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, **42 B**, 243-251.
 - 382 Pettit, W.E., Horlick, G. (1986): An automated direct sample insertion system for the inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta*, **41 B**, 699-712.
 - 383 Pless, A.M., Smith, B.W., Bolshov, M.A., Winefordner, J.D. (1996): A capacitively coupled microwave plasma atomic emission spectrometer for the determination of trace metals in microsamples, *Spectrochim. Acta*, **51 B**, 55-64.
 - 384 Posta, J., Alimonti, A., Petrucci, F., Caroli, S. (1996): On-line separation and preconcentration of chromium species in sea water, *Anal. Chim. Acta*, **325**, 185-193.
 - 385 Posta, J., Berndt, H. (1992): A high performance flow/hydraulic high pressure nebulization system (HPF/HMPN) in flame AAS for improved elementat trace determination in highly concentrated salt solution, *Spectrochim. Acta*, **47 B**, 993-999.
 - 386 Posta, J., Berndt, H., Luo, S. K., Schaldach, G. (1993): High-performance flow flame atomic absorption spectrometry for automated on-line separation and determination of Cr(III)/Cr(VI) and preconcentration of Cr(VI), *Anal. Chem.*, **65**, 2590-2595.
 - 387 Powell, M.J., Boomer, D.W., Wiederin, D.R. (1995): Determination of chromium species in environmental-samples using high-pressure liquid-chromatography direct-injection nebulization and inductively-coupled plasma-mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **67**, 2474-2478.
 - 388 Preston, T., Owens, N.J.P. (1985): Preliminary C-13 measurements using a gas-chromatograph interfaced to an isotope ratio mass-spectrometer, *Biomed. Mass. Spectrom.*, **12**, 510-513.
 - 389 Prokisch, C., Bilgic, A.M., Voges, E., Broekaert, J.A.C., Jonkers, J., van Sande, M., van der Mullen, J.A.M. (1999): Photographic plasma images and electron number density as well as electron temperature mappings of a plasma sustained with a modified argon microwave plasma torch (MPT) measured by spatially resolved Thomson scattering, *Spectrochim. Acta*, **54 B**, 1253-1266.
 - 390 Qing-Yu, O., Cuo-Chuen, W., Ke-Wei, Z., Wei-Lu, Y. (1983): Investigation of a microwave plasma emission spectrometer as a quantitative detector for glass capillary gas chromatography, *Spectrochim. Acta*, **38 B**, 419-425.

- 391 Quevauviller, Ph. (1996): CRMs for quality control of determinations of chemical forms of elements in support to EU legislation, *Fresenius' J., Anal. Chem.*, **354**, 515-520.
- 392 Quimby, B.D., Delaney, M.F., Uden, P.C., Barnes, R.M. (1979): Determination of trihalomethanes in drinking-water by gas-chromatography with a microwave plasma emission detector, *Anal. Chem.*, **51**, 875-880.
- 393 Quimby, B.D., Delaney, M.F., Uden, P.C., Barnes, R.M. (1980): Determination of the aqueous chlorination products of humic substances by gas-chromatography with microwave emission detection, *Anal. Chem.*, **52**, 259-263.
- 394 Quimby, B.D., Dryden, P.C., Sullivan, J.J. (1990): Selective detection of carbon-13-labeled compounds by gas-chromatography emission-spectroscopy, *Anal. Chem.*, **62**, 2509-2512.
- 395 Quimby, B.D., Sullivan, J.J. (1990): Evaluation of a microwave cavity, discharge-tube, and gas-flow system for combined gas-chromatography atomic emission detection, *Anal. Chem.*, **62**, 1027-1034.
- 396 Quimby, B.D., Uden, P.C., Barnes, R.M. (1978): Atmospheric-pressure helium microwave detection system for gas-chromatography, *Anal. Chem.*, **50**, 2112-2118.
- 397 Quinhan, J., Yixiang, D., Olivares, J.A. (1997): Development and investigation of microwave plasma techniques in analytical atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **52 B**, 131-161.
- 398 Quintero Ortega, M.C., Cotrino Bautista, J., Saez, M., Menendez Garcia, A., Sanchez Uria, J.E., Sanz Medel, A. (1992): *Spectrochim. Acta*, **47 B**, 79.
- 399 Raaijmakers, I.J.M.M., Boumans, P.W.J.M., van der Sijde, B., Schram D.C. (1983): A theoretical-study and experimental investigation of non-LTE phenomena in an inductively-coupled argon plasma .1. Characterization of the discharge, *Spectrochim. Acta*, **38 B**, 697-706.
- 400 Raeymaekers, B., Broekaert, J.A.C., Leis, F. (1988): Radially resolved rotational temperatures in nitrogen argon, oxygen argon, air argon and argon ICPS, *Spectrochim. Acta*, **43 B**, 941-949.
- 401 Rait, N., Golightly, D.W., Massoni, C.J. (1984): An improved Beenakker-type cavity for microwave induced plasma spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **39 B**, 931-937.
- 402 Reamer, D.C., Zoller, W.H., O'Haver, T.C. (1978): Gas chromatograph microwave plasma detector for determination of tetraalkyllead species in atmosphere, *Anal. Chem.*, **50**, 1449-1453.
- 403 Reif, J. (1971): Spectroscopic Temperature Measurements of Flames and their Physical Significance, Ph.D. Thesis, Iowa State University, Ames, Iowa.
- 404 Richts, U., Broekaert, J.A.C., Tschöpel, P., Tölg, G. (1991): Comparative-study of a Beenakker cavity and a Surfatron in combination with electrothermal evaporation from a tungsten coil for microwave plasma optical-emission spectrometry (MIP-AES), *Talanta*, **38**, 863-869.
- 405 Risby, T.H., Talmi, Y. (1983): Microwave induced electrical-discharge detectors for gas-chromatography, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **14**, 231-265.
- 406 Riska, G.D., Estes, S.A., Beyer, J.O., Uden, P.C. (1983): Plasma emission spectral detection for pyrolysis-gas chromatography, *Spectrochim. Acta*, **38 B**, 407-417.
- 407 Rittenberg, D. (1948): Preparation and Measurement of Isotopic Tracers, Dissertation, Ann Arbor.
- 408 Robbins, W.B., Caruso, J.A. (1979): Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis, *Anal. Chem.*, **51**, 889 A.
- 409 Robbins, W.B., Caruso, J.A. (1979): Multielement analysis of selected elemental hydrides by chromatographically coupled plasma emission spectrometry, *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 360-367.

- 410 Robbins, W.B., Caruso, J.A., Fricke, F.L. (1979): Determination of germanium, arsenic, selenium, tin and antimony in complex samples by hydride generation – microwave-induced plasma atomic-emission spectrometry, *Analyst*, **104**, 35-40.
- 411 Rodil, R., Carro, A.M., Lorenzo, R.A., Abuin, M., Cela, R. (2002): Methylmercury determination in biological samples by derivatization, solid-phase microextraction and gas chromatography with microwave-induced plasma atomic emission spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **963**, 313-323.
- 412 Rodriguez Pereiro, I., Schmitt, V.O., Lobinski, R. (1997): Elemental speciation analysis by multicapillary gas chromatography with microwave-induced plasma atomic spectrometric detection, *Anal. Chem.*, **69**, 4799-4807.
- 413 Rodriguez Pereiro, I., Wasik, A., Lobinski, R. (1998): Purge trap isothermal multicapillary gaschromatographic sample introduction accessory for speciation of mercury by microwave-induced plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **70**, 4063-4069.
- 414 Rodriguez, P.I., Wasik, A., Lobinski, R. (1998): Characterization of multicapillary gas chromatography microwave-induced plasma atomic emission spectrometry for the expeditious analysis for organometallic compounds, *J. Chromatogr.*, **A 795**, 359-370.
- 415 Rose, O., Heineman, W.R., Caruso, J.A., Fricke, F.L. (1978): Modified oscillating mirror rapid scanning spectrometer as a detector for simultaneous multi-element determination, *Analyst*, **103**, 113-121.
- 416 Rose, O., Mincey, D.W., Yacynych, A.M., Heineman, W.R., Caruso, J.A. (1976): Application of an oscillating-mirror rapid-scanning spectrometer to simultaneous multi-element microwave plasma emission spectrometry, *Analyst*, **101**, 753-756.
- 417 Rosenkranz, B., Bettmer, J. (2000): Microwave-induced plasma-optical emission spectrometry - fundamental aspects and applications in metal speciation analysis, *TrAC-Trends Anal. Chem.*, **19**, 138-156.
- 418 Ruff, I. (1993): *Berendezés Kézikönyv, Mikrohullámú Gerjesztőberendezés MIP sugárforráshoz*, Gödöllő.
- 419 Ruff, I., Heltai, Gy., Józsa, T. (1993): Microwave induced plasma (MIP) generator for atomic emission spectrometry, VI th Hungaro-Italian Symp. on Spectrochemistry, Lillafüred, p. 45.
- 420 Runnels, J.H., Gibson, J.H. (1967): Characteristics of low wattage microwave induced argon plasmas in metals excitation, *Anal. Chem.*, **39**, 1398-1405.
- 421 Saaby Johansen, H., Middelboe, V. (1980): Optical analysis of C-12-C-13 and C-12-C-14 ratios in carbon-dioxide, by measurements on the CO⁺ spectrum in the wavelength interval between 210 and 250 nm, *Appl. Spectrosc.*, **34**, 555-560.
- 422 Sakamoto, T., Kawaguchi, H., Mizuike, A. (1976): *Bunko Kenkyu*, **25**, 35.
- 423 Sakamoto, T., Kawaguchi, H., Mizuike, A. (1976): Determination of traces of copper and aluminum in zinc by gas-chromatography with microwave plasma detector, *J. Chromatogr.*, **121**, 383-387.
- 424 Sarto, L.G., Estes, S.A., Uden, P.C., Siggia, S., Barnes, R.M. (1981): Fused-silica capillary GC with boron specific microwave excited plasma detection in derivatization and polymer pyrolysis, *Anal. Lett.*, **14**, 205-218.
- 425 Schaldach, G., Berndt, H. (1994): High performance flow flame atomic absorption spectrometry for interference-free trace determination, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **350**, 481-486.
- 426 Schermer, S., Jurica, L., Paumard, J., Beinrohr, E., Matysik, F.M., Broekaert, J.A.C. (2001): Optimization of electrochemical hydride generation in a miniaturized electrolytic flow cell coupled to microwave-induced plasma atomic emission spectrometry for the determination of selenium, *Fresen. J. Anal. Chem*, **371**, 740-

- 427 Schluter, H. (1963): *Z. Naturforsch.*, **18 A**, 439.
- 428 Schmidt, W. (1959): *Elektron. Rundschau*, **13**, 404.
- 429 Schmitt, V.O., Rodriguez, P.I., Lobinski, R. (1997): Flash species-selective analysis by multicapillary gas chromatography with microwave induced plasma atomic spectrometric detection, *Anal. Commun.*, **34**, 141-143.
- 430 Schott, L. (1968): "Electrical Probes" in *Plasma Diagnostics*, Lochte-Holtgreven, W. Ed., North-Holland, Amsterdam, 1968., Chap. 11.
- 431 Schwartz, S.A., Meyer, G.A. (1986): Characterization of aerosols generated by thermospray nebulization for atomic spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, **41 B**, 1287-1298.
- 432 Scott, R.H., Fassel, V.A., Kniseley, R.N. (1974): *Anal. Chem.*, **46**, 75.
- 433 Selby, M., Hieftje, G.M. (1987): Taming the surfatron, *Spectrochim. Acta*, **42 B**, 285-295.
- 434 Seltzer, M.D., Green, R.B. (1987): An active nitrogen plasma atom reservoir for laser-induced ionization spectrometry, *Spectrosc. Lett.*, **20**, 601-617.
- 435 Seltzer, M.D., Green, R.B. (1989): Electrical characteristics of microwave-induced plasmas for laser-induced ionization spectrometry, *Spectrosc. Lett.*, **22**, 461-470.
- 436 Sermin, M. (1973): *Analisis*, **2**, 186.
- 437 Serravallo, F.A., Risby, T.H. (1975): Effect of doping gases on microwave-induced emissive spectrometric detectors for gas-chromatography, *Anal. Chem.*, **47**, 2141-2145.
- 438 Sharp, B.L. (1976): *Sel. Annu. Rev. Anal. Sci.*, **4**, 37.
- 439 Shimizu, T., Arita, H., Sakai, K. (1981): Improvement of detection limit in UHF plasma torch emission-spectrometry, *Chem. Lett.*, **1**, 1-4,.
- 440 Skogerboe, R.K., Coleman, G.N. (1976): Evaluation of microwave-induced plasma for multielement emission spectrometric analyses, *Appl. Spectrosc.*, **30**, 504-507.
- 441 Skogerboe, R.K., Coleman, G.N. (1976): Microwave plasma emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **48**, 611 A.
- 442 Skogerboe, R.K., Dick, D.L., Pavlica, D.A., Lichte, F.E. (1975): Injection of samples into flames and plasmas by production of volatile chlorides, *Anal. Chem.*, **47**, 568-570.
- 443 Slatkavitz, K.J., Hoey, L.D., Uden, P.C., Barnes, R.M. (1985): Element-specific detection of organo-silicon compounds by gas chromatography/atmospheric pressure microwave induced helium plasma spectrometry, *Anal. Chem.*, **57**, 1846-1853.
- 444 Stahl, R.G., Brett, L., Timmins, K.J. (1989): Automation of a wire-filament atomizer helium microwave-induced plasma system, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 337-340.
- 445 Stieglitz, L., Zwick, G. (1982): Techniques for quantification and identification of organic micropollutants by high resolution GC and element specific emission spectroscopy, *Com. Eur. Communities*, (Rep) EUR 1982, EUR 7623, 105.
- 446 Sturgeon, R.E., Mester, Z. (2002): Analytical applications of volatile metal derivatives, *Appl. Spectrosc.*, **56**, 202A-213A.
- 447 Suddendorf, R.F., Boyer, K.W. (1978): Nebulizer for analysis of high salt content samples with inductively coupled plasma emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **50**, 1769-1771.
- 448 Sulcek, Z., Novak, J., Vyskocil, J. (1989): Utilization of microwaves for the decomposition of solid substances, *Chem. Listy*, **83**, 388-403.
- 449 Sullivan, J.J. (1991): Screening in gas-chromatography with atomic emission detection, *Trends in Anal. Chem.*, **10**, 23-26.

- 450 Sullivan, J.J., Quimby, B.D. (1990): Characterization of a computerized photodiode array spectrometer for gas-chromatography atomic emission-spectrometry, *Anal. Chem.*, **62**, 1034-1043.
- 451 Swift, J.D., Schwar, M.J.R. (1969): *Electrical Probes for Plasma Diagnostics*, Elsevier, New York, 1969.
- 452 Syty, A. (1974): *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **4**, 155.
- 453 Szpunar-Lobinska, J., Ceulemans, M., Lobinski, R., Adams, F.C. (1993): Flow-injection sample preparation for organotin speciation analysis of water by capillary gas-chromatography microwave-induced plasma atomic emission-spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **278**, 99-113.
- 454 Talmi, Y. (1975): Rapid sub-picogram determination of volatile organo-mercury compounds by gas-chromatography with a microwave emission spectrometric detector system, *Anal. Chim. Acta*, **74**, 107-117.
- 455 Talmi, Y., Andren, A.W. (1974): Determination of selenium in environmental samples using gas chromatography with a microwave emission spectrometric detection system, *Anal. Chem.*, **46**, 2122-2126.
- 456 Talmi, Y., Bostick, D.T. (1975): Determination of alkylarsenic acids in pesticide and environmental samples by gas-chromatography with a microwave emission spectrometric detection system, *Anal. Chem.*, **47**, 2145-2150.
- 457 Talmi, Y., Norvell, V.E. (1975): Determination of arsenic and antimony in environmental samples using gas-chromatography with a microwave emission spectrometric system, *Anal. Chem.*, **47**, 1510-1516.
- 458 Talmi, Y., Norwell, V.E. (1976): Rapid method for determination of methylmercury chloride in water samples by gas-chromatography with a microwave emission spectrometric detector, *Anal. Chim. Acta*, **85**, 203-208.
- 459 Tanabe, K. (1985): *Bunseki*, **6**, 390.
- 460 Tanabe, K., Chiba, K., Haraguchi, H., Fuwa, K. (1981): Determination of mercury at the ultratrace level by atmospheric pressure helium microwave-induced plasma emission-spectrometry, *Anal. Chem.*, **53**, 1450-1453.
- 461 Tanabe, K., Haraguchi, H., Fuwa, K. (1981): A wavelength table for emission-lines of non-metallic elements with transition assignments and relative intensities observed in an atmospheric-pressure helium microwave-induced plasma, *Spectrochim. Acta*, **36 B**, 119-127.
- 462 Tanabe, K., Haraguchi, H., Fuwa, K. (1981): Application of an atmospheric-pressure helium microwave-induced plasma as an element-selective detector for gas-chromatography, *Spectrochim. Acta*, **36 B**, 633-639.
- 463 Tanabe, K., Haraguchi, H., Fuwa, K. (1983): Some spatial characteristics of an atmospheric-pressure helium microwave-induced plasma, *Spectrochim. Acta*, **38 B**, 49-60.
- 464 Tanabe, K., Matsumoto, K., Haraguchi, H., Fuwa, K. (1980): Determination of ultratrace ammonium, nitrite, and nitrate nitrogens by atmospheric-pressure helium microwave-induced plasma emission spectrometry with gas generation technique, *Anal. Chem.*, **52**, 2361-2365.
- 465 Tappe, W., van Calker, J. (1963): *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **198**, 13.
- 466 Taylor, C.E., Floyd, T.L. (1981): Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric analysis of environmental-samples using ultrasonic nebulization, *Appl. Spectrosc.*, **35**, 408-413.
- 467 Taylor, H.E., Gibson, J.H., Skogerboe, R.K. (1970): Determination of trace amounts of sulfur by atomic absorption and emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **42**, 1569-1575.

- 468 Taylor, H.E., Gibson, J.M., Skogerboe, R.K. (1970): Determination of trace impurities in argon by microwave induced excitation, *Anal. Chem.*, **42**, 876-881.
- 469 Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.G., Muntau, H., Van Leeuwen, H.P., Lobinski, R. (2000): Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000), *Pure and Appl. Chem.*, **72**, 1453-1470.
- 470 Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals, *Anal. Chem.*, **51**, 844-851.
- 471 Thelin, B. (1981): Nebulizer system for analysis of high salt content solutions with an inductively coupled plasma, *Analyst*, **106**, 54-59.
- 472 Thomas, H.E. (1972): *Handbook of Microwave Techniques and Equipment*, Prentice-Hall, Engle Wood Cliffs, N. J., 1972.
- 473 Thorne, A.P. (1974): *Spectrophysics*, Chapman and Hall, London, 1974., Chap. 11.
- 474 Timmermans, E.A.H., de Groote, F.P.J., Jonkers, J., Gamero, A., Sola, A., van der Mullen, J.J.A.M. (2003): Atomic emission spectroscopy for the on-line monitoring of incineration processes, *Spectrochim. Acta B*, **58**, 823-836.
- 475 Timmermans, E.A.H., Jonkers, J., Rodero, A., Quintero, M.C., Sola, A., Gamero, A., Schram, D.C., van der Mullen, J.A.M. (1999): The behavior of molecules in microwave-induced plasmas studied by optical emission spectroscopy. 2: Plasmas at reduced pressure, *Spectrochim. Acta*, **54 B**, 1085-1098.
- 476 Timmermans, E.A.H., Jonkers, J., Thomas, I.A.J., Rodero, A., Quintero, M.C., Sola, A., Gamero, A., van der Mullen, J.A.M. (1998): The behavior of molecules in microwave-induced plasmas studied by optical emission spectroscopy. 1. Plasmas at atmospheric pressure, *Spectrochim. Acta*, **53 B**, 1553-1566.
- 477 Timmins, K.J. (1987): Excitation of gallium, indium, selenium, tellurium, arsenic and antimony in a helium microwave-induced plasma, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 251-252.
- 478 Traving, G. (1968): "Interpretation of Line Broadening and Line Shift" in *Plasma Diagnostics*, Lochte-Holtgreven, W. Ed., North Holland, Amsterdam, 1968., Chap. 2.
- 479 Uchida, H., Johnson, P.A., Winefordner, J.D. (1990): Evaluation of the capacitively coupled helium microwave plasma as an excitation source for the determination of inorganic and organic tin, *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 81-85.
- 480 Uchida, H., Tanabe, K., Nojiri, Y., Haraguchi, H., Fuwa, K. (1981): Spatial distributions of metastable argon, temperature and electron number density in an inductively coupled argon plasma, *Spectrochim. Acta*, **36 B**, 711-718.
- 481 Uden, P.C. (1981): *Anal. Proc.*, **18**, 189.
- 482 Uden, P.C. (1986): *Chromatogr. Forum*.
- 483 Uden, P.C. (1992): *Element-Specific Chromatographic Detection by Atomic Emission Spectroscopy*, American Chemical Society, Washington, 1992.
- 484 Uebbing, J., Ciocan, A., Niemax, K. (1992): Optical-emission spectrometry of a microwave induced plasma used with laser ablation of solid samples, *Spectrochim. Acta*, **47 B**, 601-610.
- 485 Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B. (1993): Speciation of heavy-metals in soils and sediments – An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission-of-the-European-Communities, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **51**, 135-151.
- 486 Urh, J.J., Carnahan, J.W. (1985): Determination of metals in aqueous-solution by

- direct nebulization into an air microwave induced plasma, *Anal. Chem.*, **57**, 1253-1255.
- 487 Urh, J.J., Michelewicz, K.G., Carnahan, J.W. (1984): Characterization of a MIP system with plasmas of He, Ar, N and air, 11th FACSS, Philadelphia.
- 488 Valente, S.E., Schrenk, W.G. (1970): *Appl. Spectrosc.*, **24**, 197.
- 489 van Dalen, H.P.J., Kwee, B.G., de Galan, L. (1982): The selective determination of halogens and sulfur in solution by atmospheric-pressure helium microwave-induced plasma emission-spectrometry coupled to an electrothermal introduction system, *Anal. Chim. Acta*, **142**, 159-171.
- 490 van Dalen, J.P.J., DeLessene Coulander, P.A., de Galan, L. (1978): Improvements of cylindrical TM010 cavity for an atmospheric-pressure microwave-induced plasma, *Spectrochim. Acta*, **33 B**, 545-549.
- 491 van der Mullen, J., Jonkers, J. (1999): Fundamental comparison between non-equilibrium aspects of ICP and MIP discharges, *Spectrochim. Acta*, **54 B**, 1017-1044.
- 492 van Montfort, P.F.E., Agterdenbos, J. (1974): Trace analysis by microwave excitation of sealed samples—III Determination of 0.005–25 ng of Te and 0.25–25 ng of Se in 0.5 ml of aqueous solution, *Talanta*, **21**, 660-663.
- 493 van Montfort, P.F.E., Agterdenbos, J. (1981): Some fundamental considerations on analytical high-frequency plasmas, *Talanta*, **28**, 629-635.
- 494 van Montfort, P.F.E., Agterdenbos, J., Denissen, R., Piet, M., van Sandwijk, A. (1978): Picogram analysis by microwave excitation from sealed atomization cells, *Spectrochim. Acta*, **33 B**, 47-52.
- 495 van Montfort, P.F.E., Agterdenbos, J., Jutte, A.H.C. (1979): Determination of antimony and tellurium in human-blood by microwave induced emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **51**, 1553-1557.
- 496 van Sandwijk, A. (1974): *Chem. Weekl.*, **70**, L 11.
- 497 van Sandwijk, A., Agterdenbos, J. (1974): Trace analysis by microwave excitation of sealed samples—II determination of 4–100 pg of Cd, In and Tl in 0.5 ml of aqueous solutions, *Talanta*, **21**, 360-362.
- 498 van Sandwijk, A., van Montfort, P.F.E., Agterdenbos, J. (1973): Trace analysis by microwave excitation of sealed samples—I Preliminary investigations, *Talanta*, **20**, 495-499.
- 499 Veillon, C., Margoshes, M. (1968): A pneumatic solution nebulization system producing dry aerosol for spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, **23 B**, 553-555.
- 500 Venugopalan, H. (1971): *Reactions Under Plasma Conditions*, Wiley-Interscience, New York.
- 501 Volland, G., Tschöpel, P., Tölg, G. (1981): Determination of element traces in the ng and pg region by optical-emission spectrometry with an He-MIP excitation following electrolytic separation in a graphite tube followed by electrothermal atomization, *Spectrochim. Acta*, **36 B**, 901-917.
- 502 Wai, C.M., Tsay, L.M., Yu, J.C. (1987): A 2-step extraction method for differentiating chromium species in water, *Mikrochim Acta*, **II**, 73-78.
- 503 Walsh, A. (1955): The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta*, **7**, 108-117.
- 504 Wandro, R.F., Friedrich, H.B. (1984): A tandem MIP, Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectry., Atlantic City, 1984.
- 505 Wang, Y., Carnahan, J.W. (1993): Binary mobile phases for supercritical-fluid chromatography with helium microwave-induced plasma detection, *Anal. Chem.*, **65**, 3290-3294.

- 506 Watling, R.J. (1975): Determination of mercury at picogram-liter levels in water with
a microwave-induced argon plasma emission system, *Anal. Chim. Acta*, **75**, 281-
288.
- 507 Weber, G., Berndt, H. (1990): Effective online coupling of HPLC and flame-AAS by
means of hydraulic high-pressure nebulization, *Chromatographia*, **29**, 254-258.
- 508 Webster, G.K., Carnahan, J.W. (1990): Simulated supercritical fluid chromatography
mobile phase introduction to a helium microwave-induced plasma – Effects on
nonmetal emission and spectral behavior, *Appl. Spectrosc.*, **44**, 1020-1027.
- 509 Webster, G.K., Carnahan, J.W. (1992): Atomic emission detection for supercritical
fluid chromatography using a moderate-power helium microwave-induced plasma,
Anal. Chem., **64**, 50-55.
- 510 Welz, B. (1976): *Atomic Absorption Spectroscopy*, Verlag Chemie, Weinheim, New
York.
- 511 Welz, B. (1985): *Atomic Absorption Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim, 204.
- 512 Wendt, R.H., Fassel, V.A. (1965): Induction-coupled plasma spectrometric excitation
sources, *Anal. Chem.*, **37**, 920-922.
- 513 West, C.D. (1968): Ultrasonic sprayer for atomic emission and absorption
spectrochemistry, *Anal. Chem.*, **40**, 253-254.
- 514 Wetzel, K. (1977): Analysis of stable isotopes in the life sciences, in: “Proceedings
Techn. Comm. Meeting FAO/IAEA, Leipzig, 1977”, Vienna.
- 515 Wiese, W.L. (1965): “Line Broadening” in *Plasma Diagnostic Techniques*,
Huddleston, R.H. and Leonard, S.L. Eds., Academic Press, New York, 1965.,
Chap. 6.
- 516 Wolcott, J.F., Sobel, C.B. (1978): Simple nebulizer for an inductively coupled plasma
system, *Appl. Spectrosc.*, **32**, 591-593.
- 517 Wu, M.G., Carnahan, J.W. (1992): Characteristics of a kilowatt-plus helium
microwave-induced plasma utilizing 2-cm-depth and 3-cm-depth TM010 resonator
cavities, *Appl. Spectrosc.*, **46**, 163-168.
- 518 Wunsch, G., Czech, N., Hegenberg, G. (1982): Determination of tungsten with the
capacitively coupled microwave plasma (CMP) – Optimization of a CMP using
factorial design and simplex procedure, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **310**, 62-69.
- 519 Yamamoto, M., Murayama, S. (1967): UHF torch discharge as an excitation source,
Spectrochim. Acta, **23 A**, 773-776.
- 520 Yanigisawa, M., Kawaguchi, H., Vallee, B.L. (1979): Low-pressure microwave-
induced helium plasma emission spectrometry – Vaporization characteristics of
metal chlorides, nitrates, and sulfates, *Anal. Biochem.*, **95**, 8-13.
- 521 Zander, A.T., Hieftje, G.M. (1978): Determination of trace-metals by microwave
plasma spectrometry with an atmospheric-pressure helium discharge, *Anal. Chem.*,
50, 1257-1260.
- 522 Zander, A.T., Hieftje, G.M. (1980): *ICP Inf. Newsl.*, **6**, 168.
- 523 Zander, A.T., Hieftje, G.M. (1981): Microwave-supported discharges, *Appl.*
Spectrosc., **35**, 357-371.
- 524 Zander, A.T., Williams, R.K., Hieftje, G.M. (1977): Modified microwave-induced
plasma discharge chamber, *Anal. Chem.*, **49**, 2372-2374.
- 525 Záray, Gy., Burba, P., Broekaert, J.A.C., Leis, F. (1988): The use of direct sample
insertion into a nitrogen argon inductively coupled plasma for emission-
spectrometry. 2. Determination of trace-elements in high-purity aluminum after
preconcentration on cellulose collectors, *Spectrochim. Acta*, **42 B**, 255-262.
- 526 Zerezhghi, M., Mulligan, K.J., Caruso, J.A. (1983): Simultaneous multielement
determination in microliter samples by rapid-scanning spectrometry coupled to a
microwave-induced plasma, *Anal. Chim. Acta*, **154**, 219-226.

- 527 Zerezhghi, M., Mulligan, K.J., Caruso, J.A. (1984): Application of a rapid scanning plasma emission detector and gas-chromatography for multi-element quantification of halogenated hydrocarbons, *J. Chromatogr. Sci.*, **22**, 348-352.
- 528 Zhang Z., Wagatsuma, K. (2002): Matrix effects of easily ionizable elements and nitric acid in high-power microwave-induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, **57**, 1247-1257.
- 529 Zhang, L., Carnahan, J.W., Winans, R.E., Neill, P.H. (1989): Moving wheel liquid chromatography-helium microwave-induced plasma interface, *Anal. Chem.*, **61**, 895-897.
- 530 Zhang, L., Carnahan, J.W., Winans, R.E., Neill, P.H. (1991): Supercritical fluid chromatography with a helium microwave-induced plasma for chlorine-selective detection, *Anal. Chem.*, **63**, 212-216.

1. FÜGGELÉK

A toroidális argon MIP-pel grafitkemencés mintabetáplálással kidolgozott elemzési módszer kalibrációjának részletes eredményei

Táblázat: Toroidális argon MIP-pel grafitkemencés mintabetáplálás esetén felvett kalibrációs egyenesek paraméterei, s az egyes elemek kimutatási (c_L) és meghatározási határai (c_D).

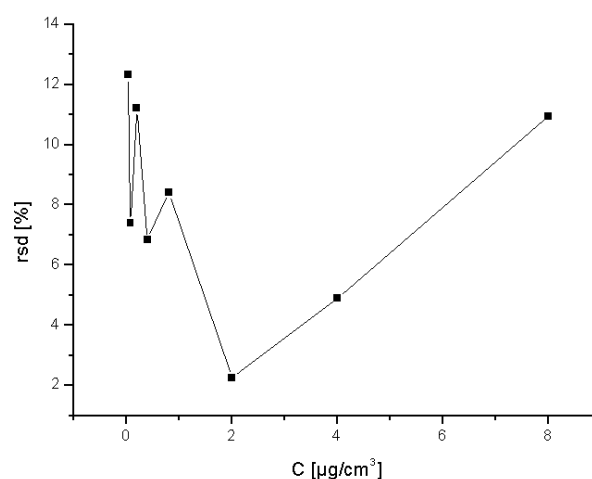
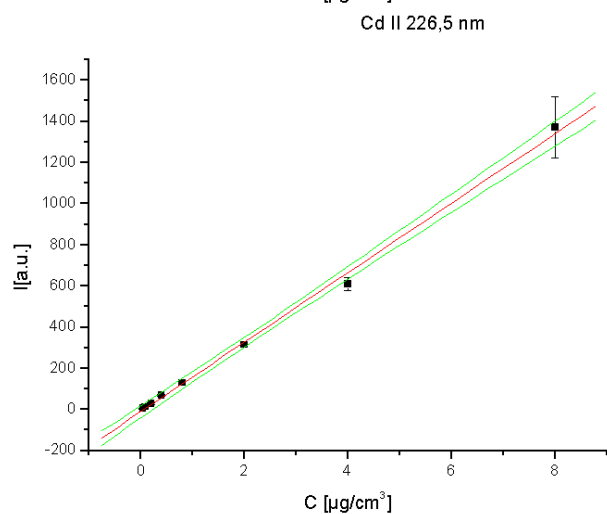
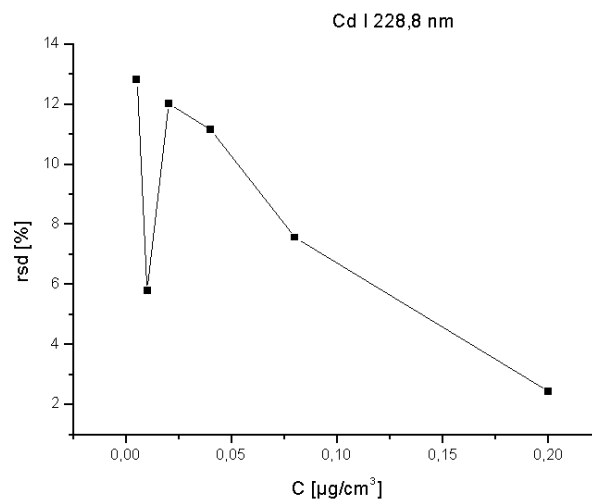
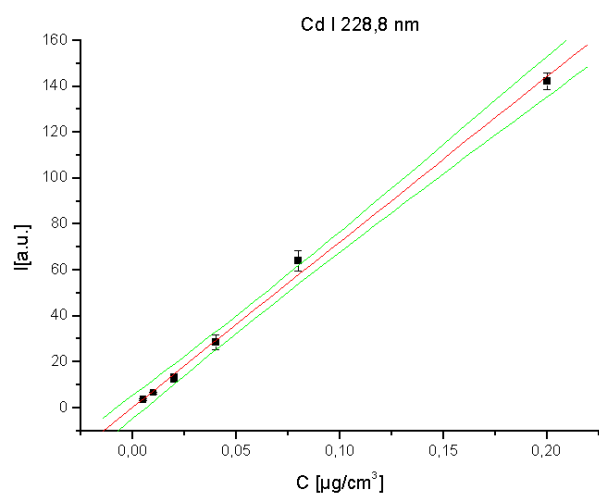
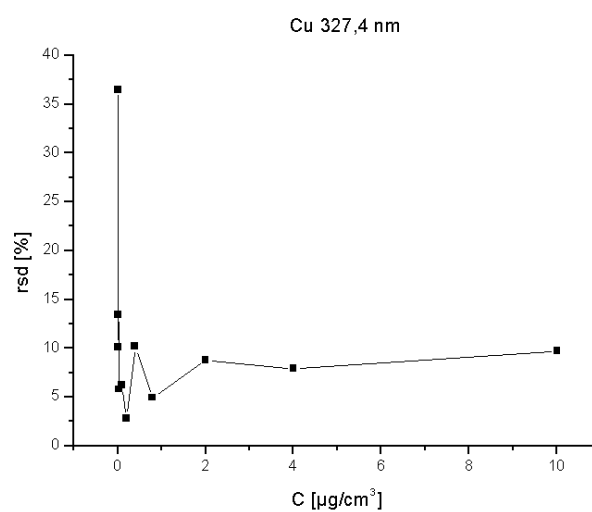
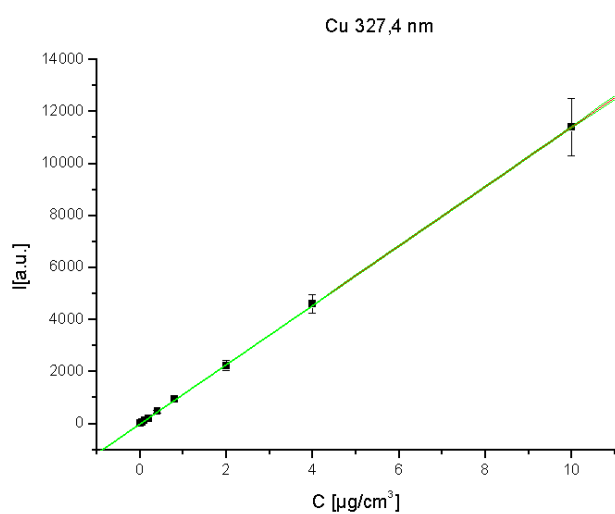
Ábrarozat: Egy komponensű vizes oldatokkal felvett kalibrációs egyenesek ábrázolása és koncentrációmeghatározás relatív standard deviációjának változása a koncentráció függvényében.

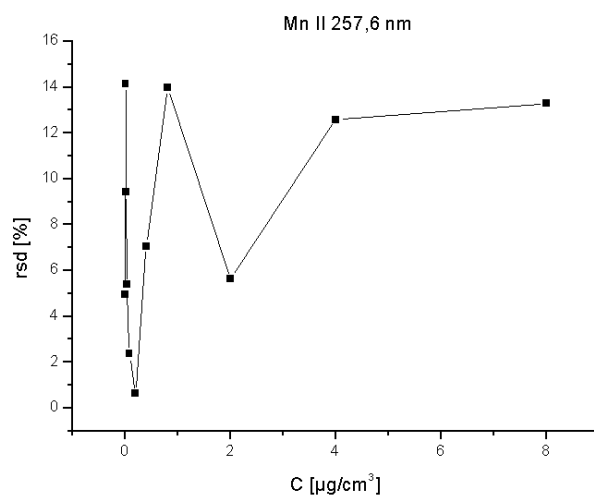
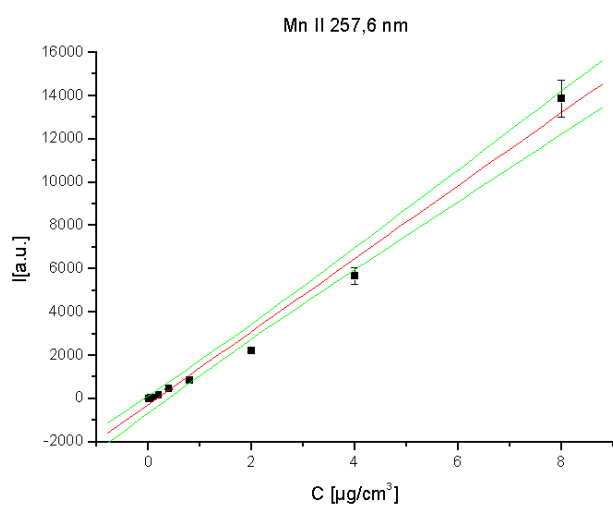
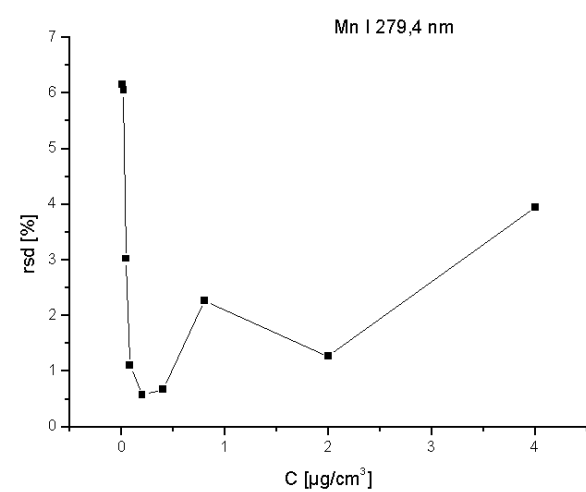
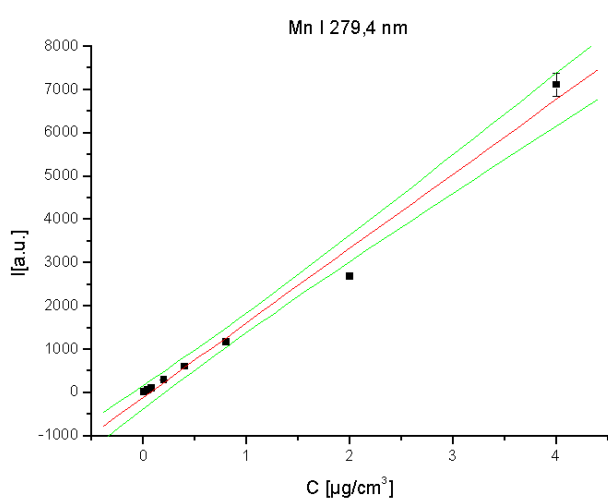
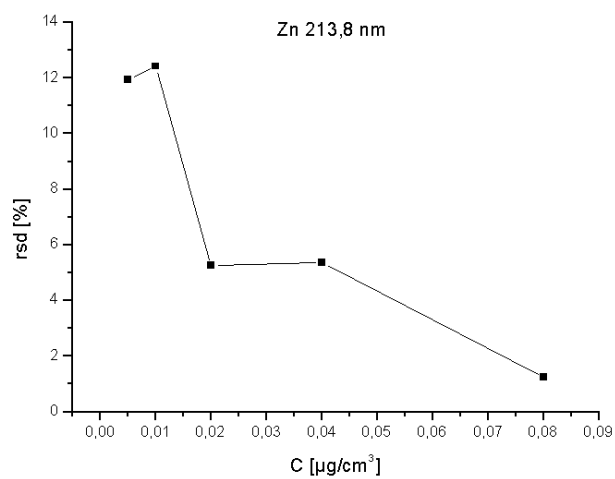
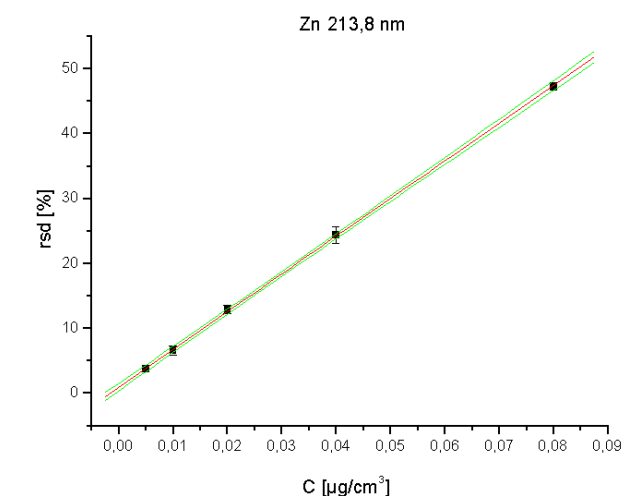
1.1. Táblázat

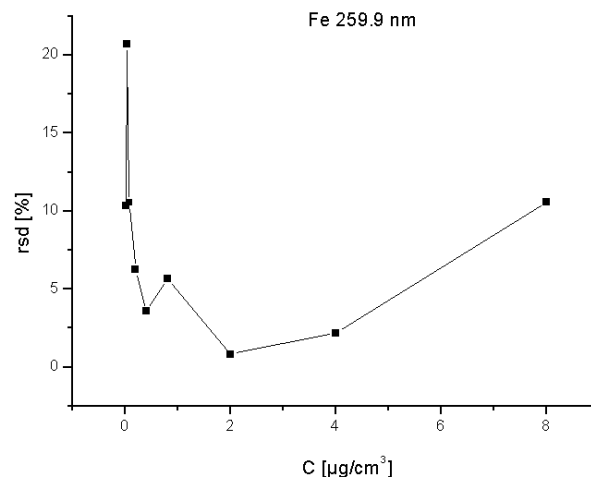
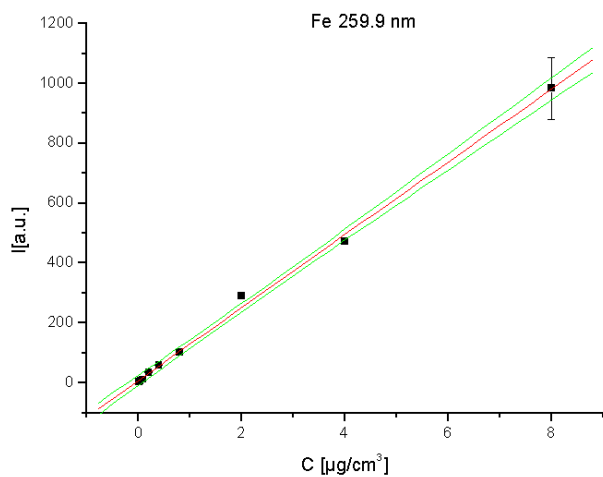
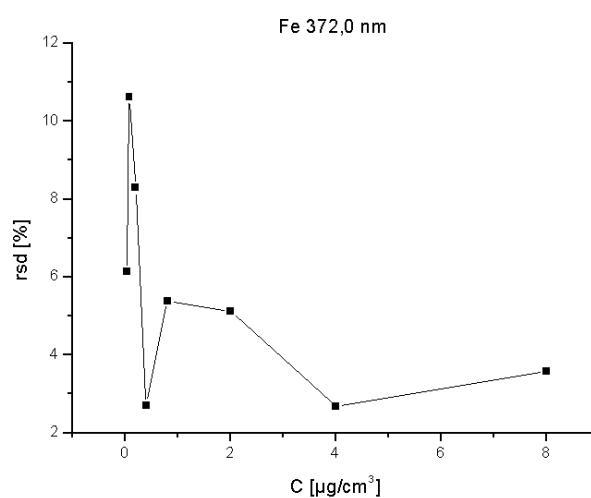
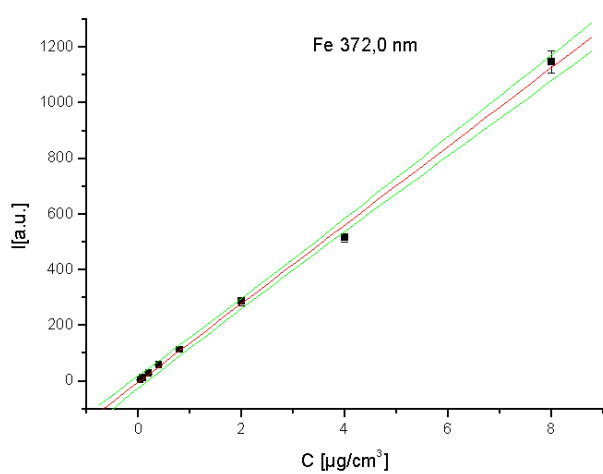
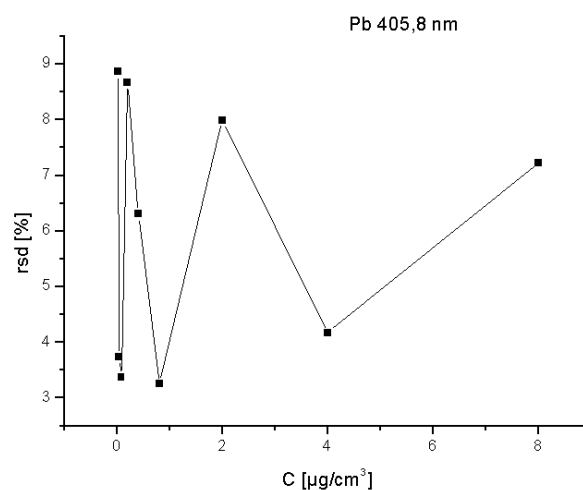
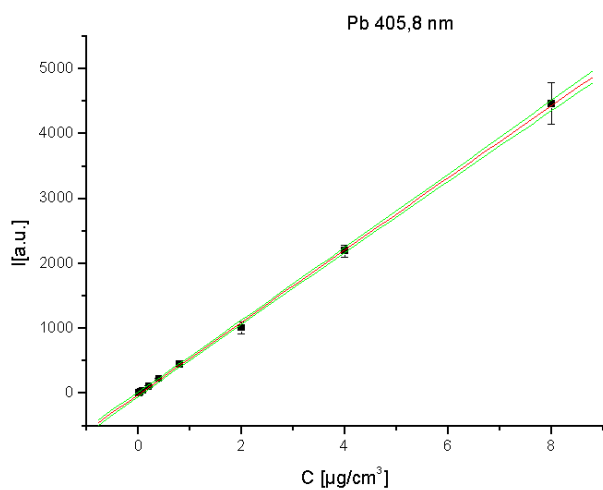
Toroidális argon-MIP-pel grafitkemencés mintabetáplálás esetén kapott kalibrációs egyenesek paraméterei, a kimutatási határok (c_L) és a meghatározási határok (c_D) értékei

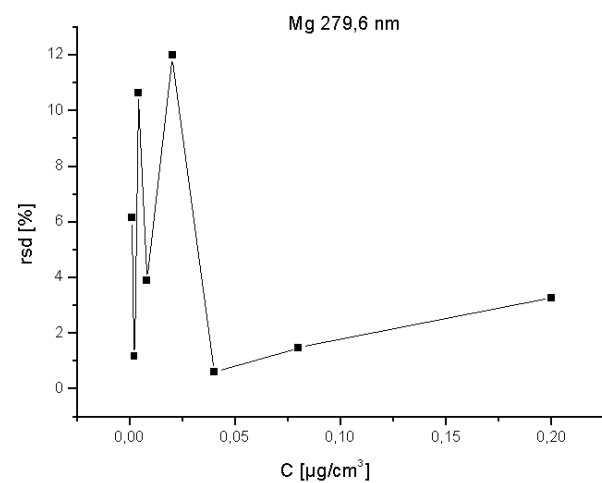
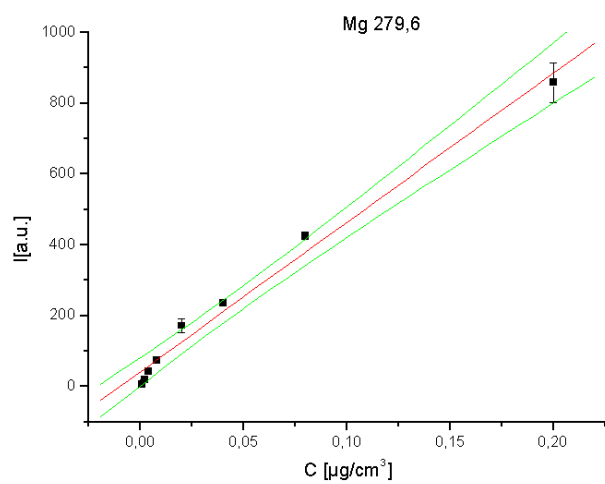
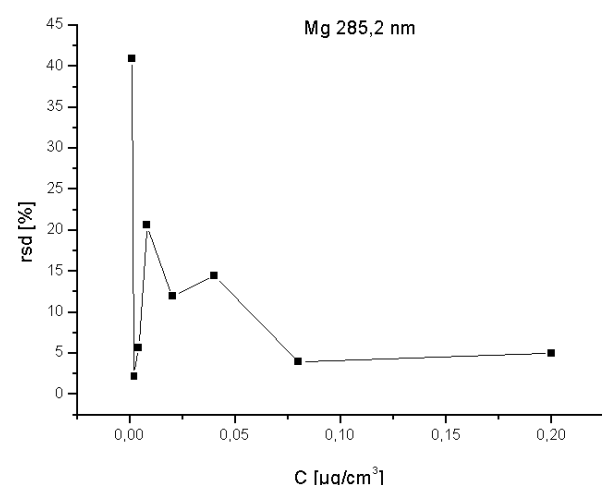
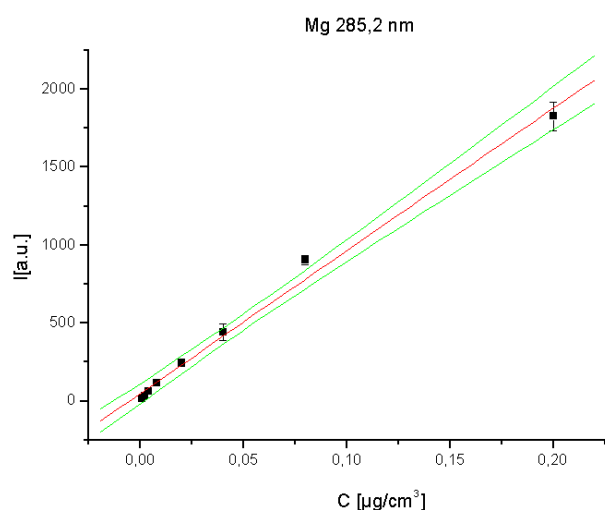
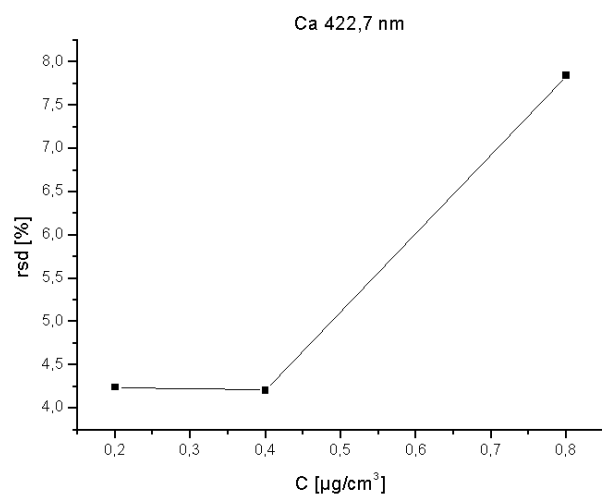
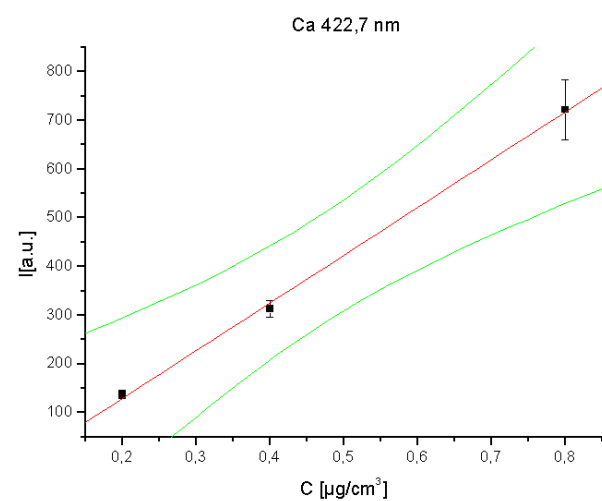
Elem/vonal [nm]	Lineáris tartomány [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	$A \pm s_A$	$B \pm s_B$	r	s_c/c (reziduális) [%]	c_L [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	c_D [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]
Cu I 327,4	0,005-10	6,1 \pm 8,3	1140 \pm 2,5	0,99998	0,4	0,002	0,004
Cd I 228,8	0,005-0,2	0,4 \pm 1,8	720 \pm 20,3	0,99842	4,8	0,006	0,01
Cd II 226,5	0,04-8	-10,4 \pm 12,1	169 \pm 3,7	0,99854	4,1	0,03	0,08
Zn I 213,8	0,005-0,08	1 \pm 0,2	580 \pm 4,2	0,99992	1,1	0,003	0,009
Mn I 279,4	0,01-4	-102 \pm 114	1719 \pm 75	0,99333	8,4	0,006	0,008
Mn II 257,6	0,005-8	-0,7 \pm 2,5	805 \pm 27,7	0,99763	0,1	0,004	0,009
Pb I 405,8	0,02-8	-13,1 \pm 15,2	556 \pm 5,0	0,99972	1,7	0,01	0,02
Fe I 372,0	0,04-8	-3,5 \pm 9,4	141 \pm 2,9	0,99875	3,8	0,03	0,06
Fe II 259,9	0,02-8	8,2 \pm 7,1	122 \pm 2,3	0,99874	3,6	0,02	0,04
Ca I 422,7	0,2-0,8	-67,2 \pm 18,9	981 \pm 35,7	0,99934	3,1	0,08	0,14
Mg I 285,2	0,0008-0,2	48,8 \pm 26,3	9161 \pm 338	0,99594	6,7	0,0002	0,0008
Mg II 279,6	0,0008-0,2	3,7 \pm 2,6	8468 \pm 266	0,99852	0,5	0,0003	0,0009
Cr I 425,4	0,2-4	-4,5 \pm 7,5	77,6 \pm 3,7	0,99335	7,4	0,03	0,11
Cr II 267,7	0,08-4	1,0 \pm 0,2	13,0 \pm 0,1	0,99979	2,1	0,09	0,24
Ni I 341,4	0,04-4	-12,2 \pm 7,0	125,5 \pm 4,0	0,99743	5,8	0,02	0,05
Co I 345,3	0,08 \pm 4	-6,5 \pm 4,8	185,4 \pm 2,6	0,99961	2,4	0,01	0,02
Tl I 377,6	0,04-4	-1,1 \pm 0,7	109,5 \pm 0,4	0,99994	0,7	0,01	0,03
P I 253,6	0,2-20	-1,8 \pm 2,8	20,0 \pm 0,3	0,99928	3,0	0,1	0,3

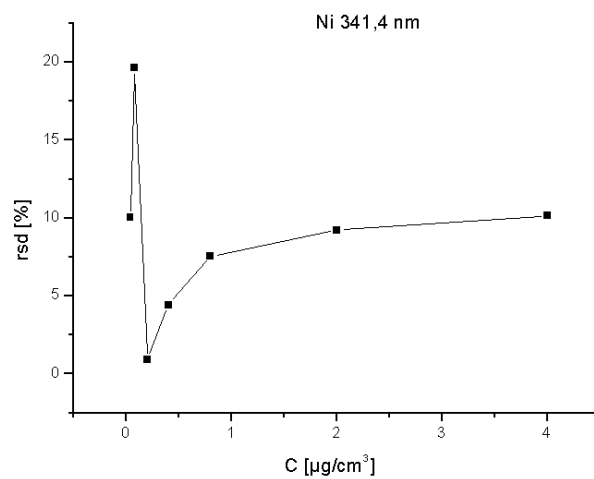
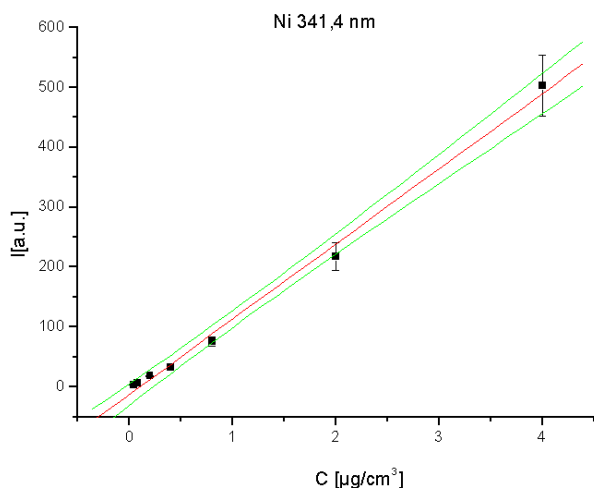
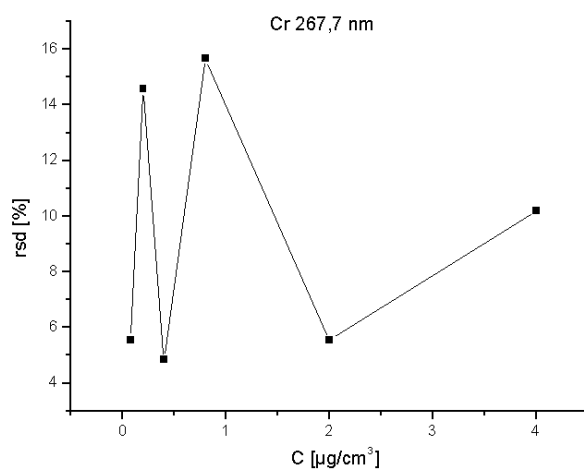
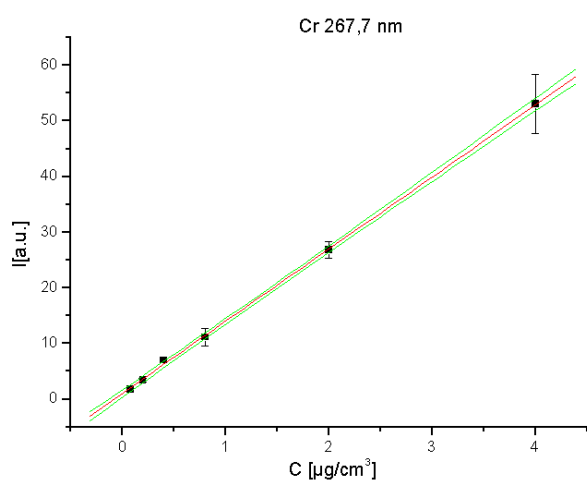
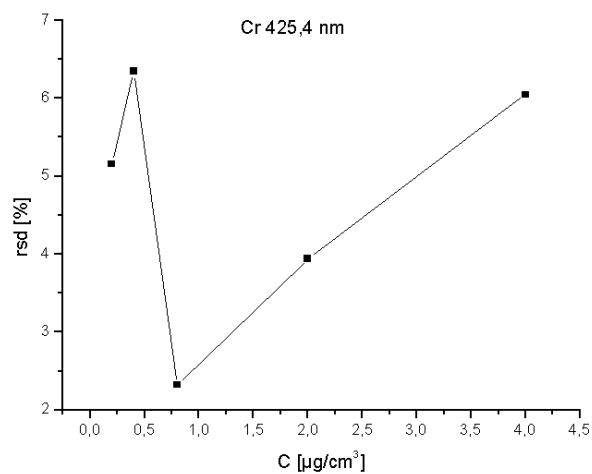
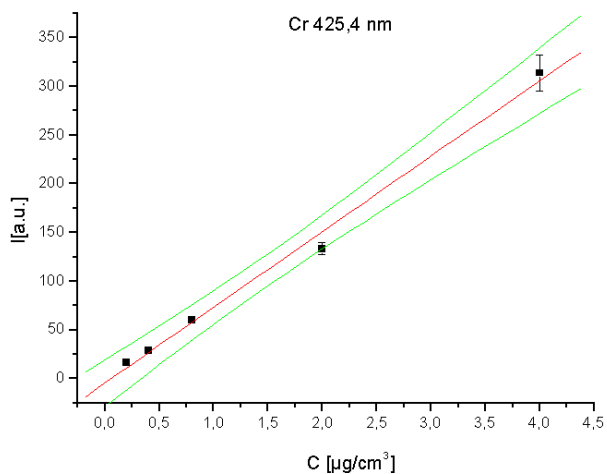
1.2. ábraszorozat: Egy komponensű vizes oldatokkal felvett kalibrációs egyenesek ábrázolása és koncentrációmeghatározás relatív standard deviációjának változása a koncentráció függvényében

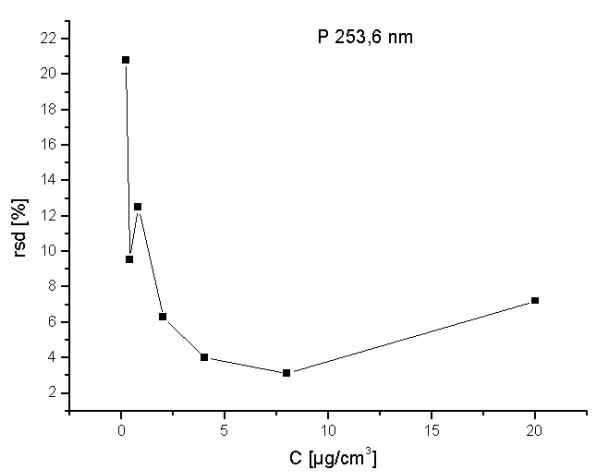
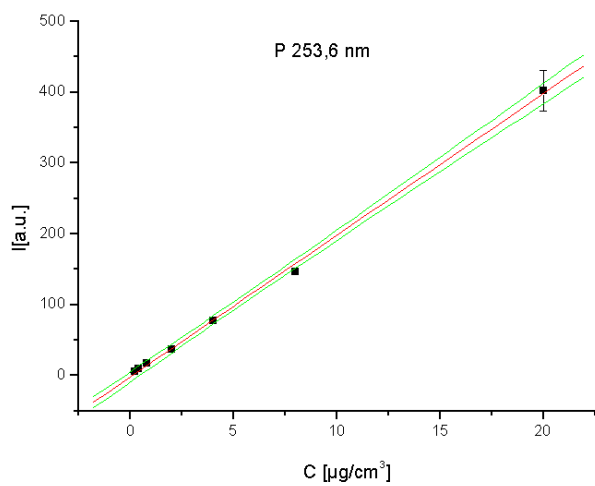
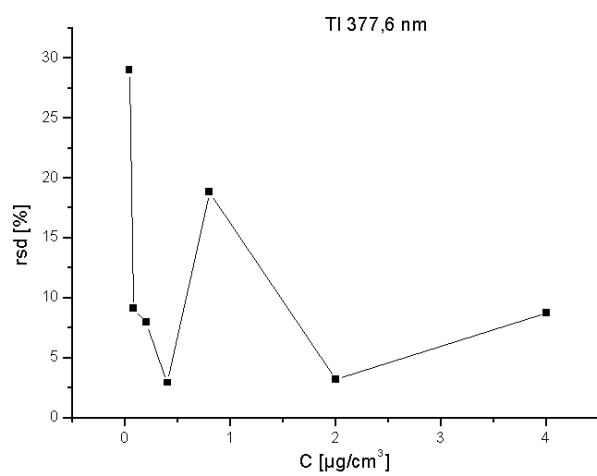
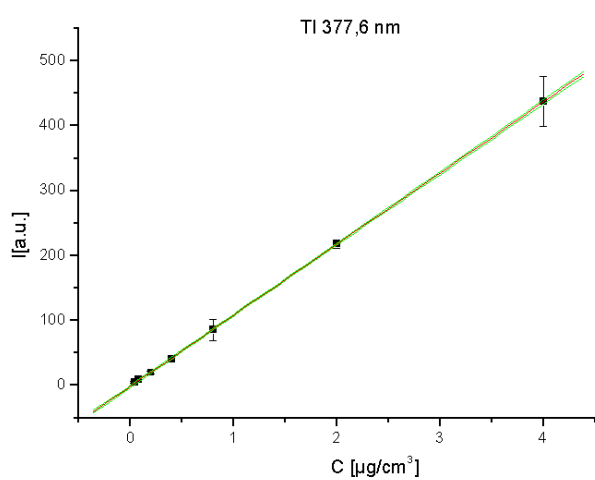
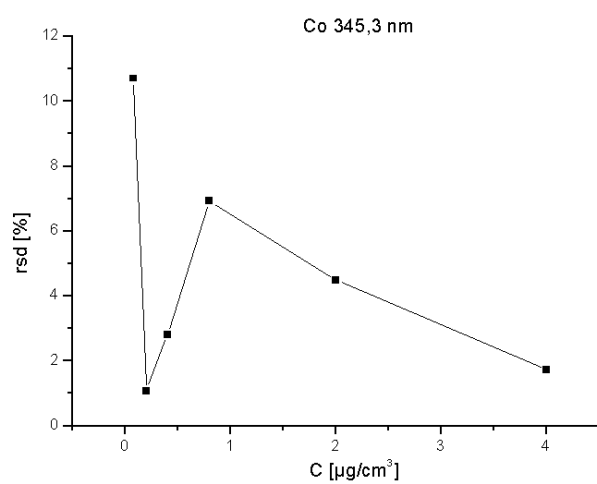
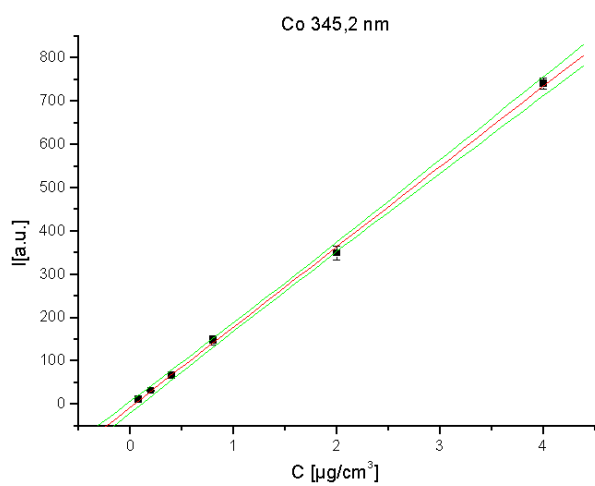












2. FÜGGELÉK

Diffúz hengerszimmetrikus hélium MIP-pel grafitkemencés mintabetáplálással kidolgozott elemzési módszer kalibrációjának részletes eredményei

2.2. Táblázat:

Diffúz hengerszimmetrikus hélium-MIP-pel grafitkemencés mintabetáplálás esetén felvett kalibrációs egyenesek paraméterei, s az egyes elemek kimutatási (c_L) és meghatározási határai (c_D)

2.2. Ábrarozat:

Egykomponensű vizes oldatokkal felvett kalibrációs egyenesek ábrázolása és koncentrációmeghatározás relatív standard deviációjának változása a koncentráció függvényében.

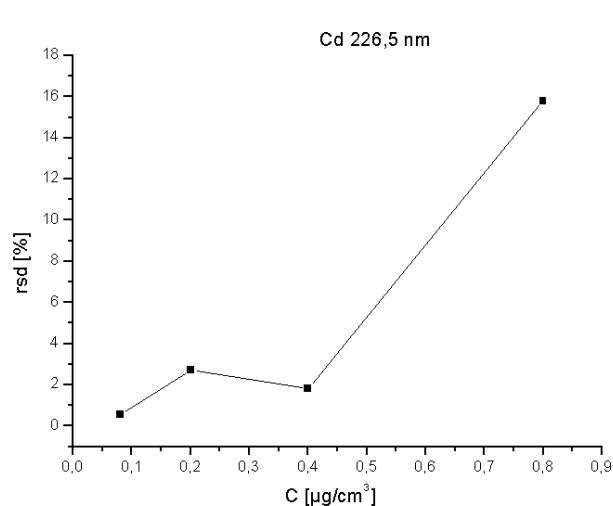
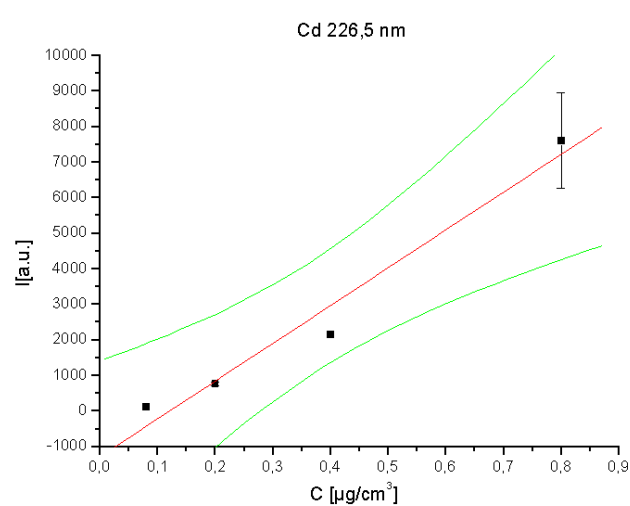
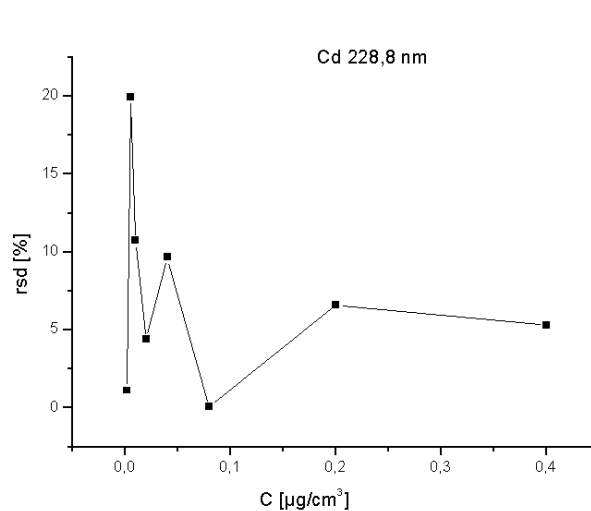
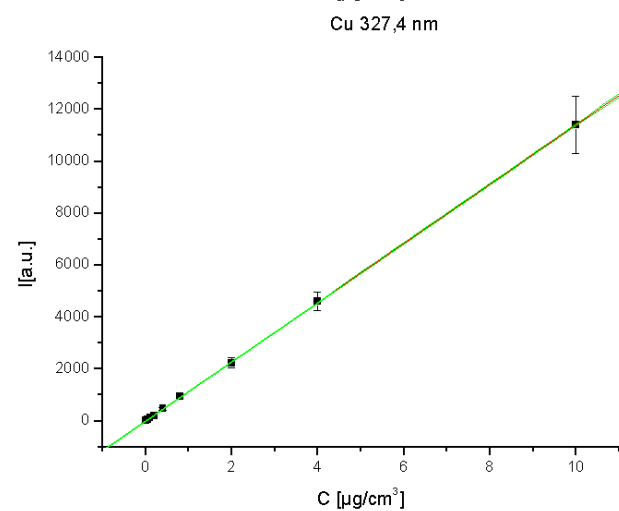
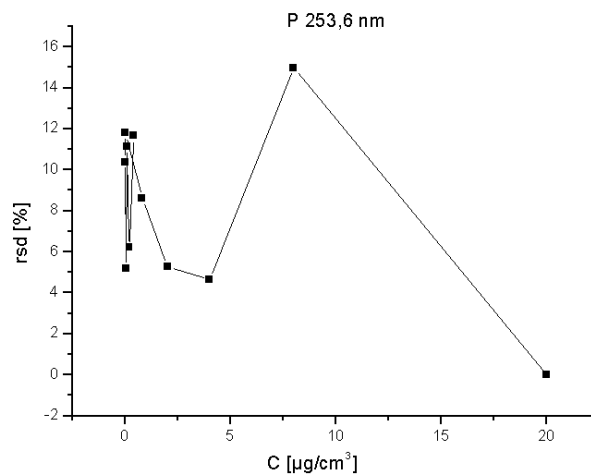
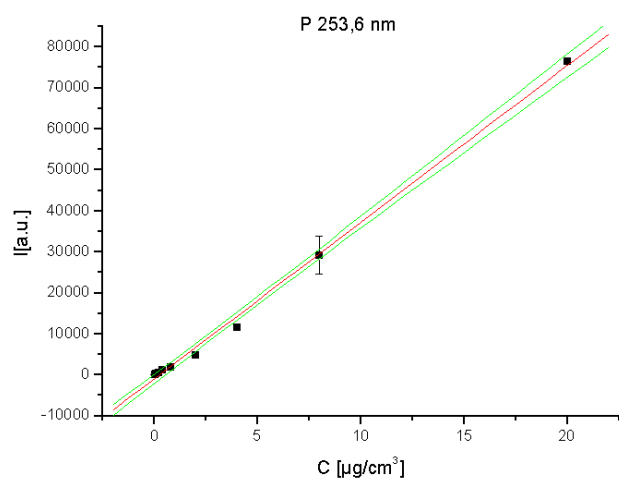
2.1. Táblázat

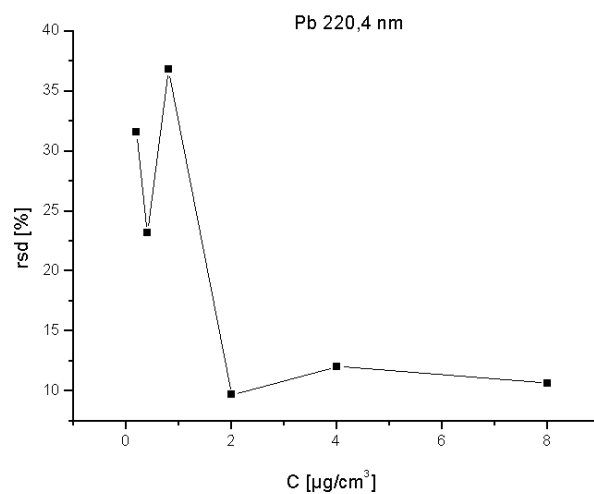
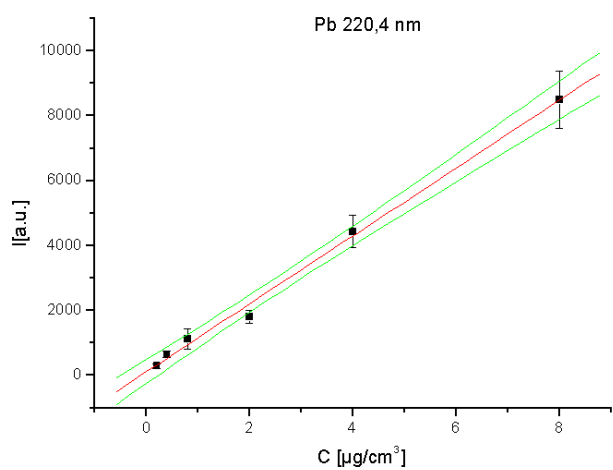
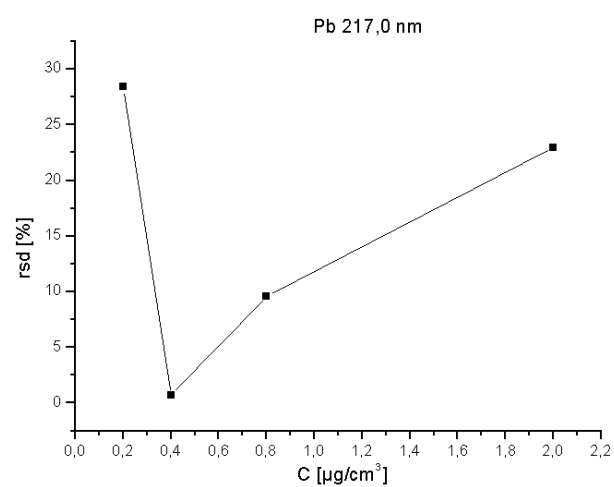
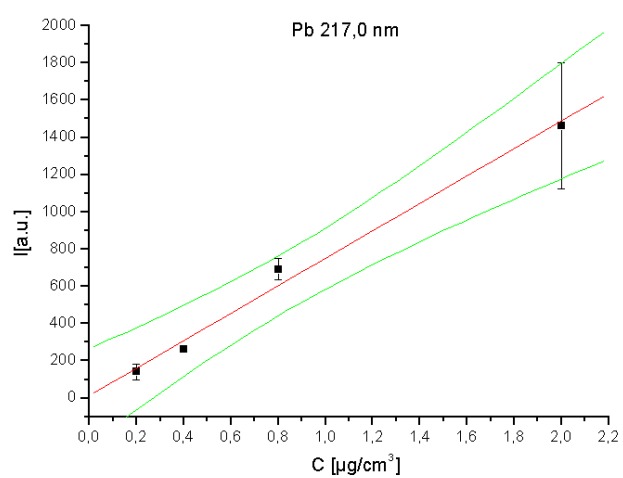
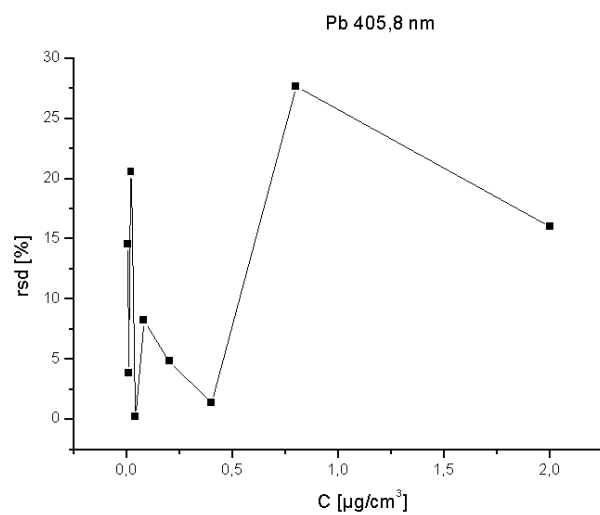
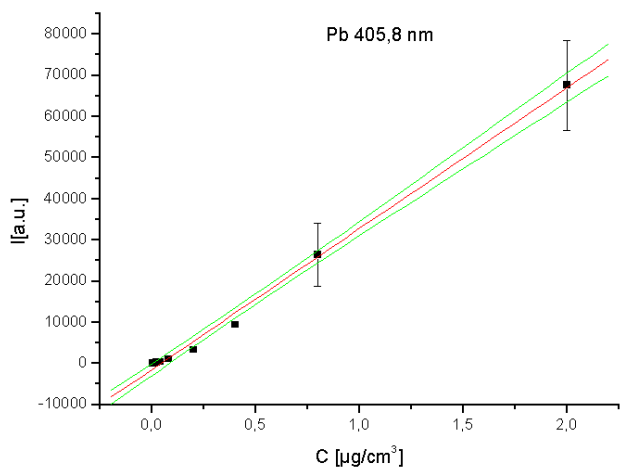
Hélium-MIP-pel grafitkemencés mintabetáplálás esetén kapott kalibrációs egyenesek paraméterei , a kimutatási határok (c_L) és a meghatározási határok (c_D) értékei

Elem/vonal [nm]	Lineáris tartomány [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	$A \pm s_A$	$B \pm s_B$	r	s_c/c (reziduális) [%]	c_L [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	c_D [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]
Cd I 228,8	0,002-0,4	77,9 \pm 86,6	25855 \pm 537	0,99872	3,9	0,002	0,002
Cd II 226,5	0,08-0,8	-1273 \pm 623	10627 \pm 1355	0,98413	135	0,09	0,12
Pb I 405,8	0,004-2	-1433 \pm 627	34223 \pm 855	0,99565	4,6	0,001	0,002
Pb I 217,0	0,2-2	12 \pm 59	738 \pm 54	0,99478	10,1	0,05	0,09
Pb II 220,4	0,2-8	119 \pm 131	1045 \pm 35	0,99559	5,6	0,10	0,12
P I 253,6	0,02-20	-924 \pm 473	3820 \pm 71	0,99688	0,3	0,009	0,02

2.2. Ábrásorozat: Egykomponensű vizes oldatokkal felvett kalibrációs egyenesek ábrázolása és koncentrációmeghatározás relatív standard deviációjának változása a koncentráció függvényében.

Hélium plazma





3. FÜGGELÉK

A toroidális argon MIP-pel pneumatikus porlasztásos mintabevittel kidolgozott elemzési módszer kalibrációjának részletes eredményei

3.1. Táblázat:

Toroidális argon MIP-pel pneumatikus porlasztásos mintabevitel esetén kapott kalibrációs egyenesek paraméterei, s az egyes elemek kimutatási (c_L) és meghatározási határai (c_D)

3.2. Ábrák:

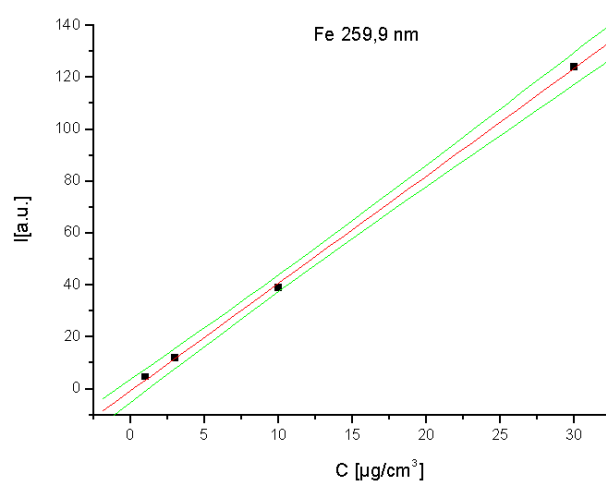
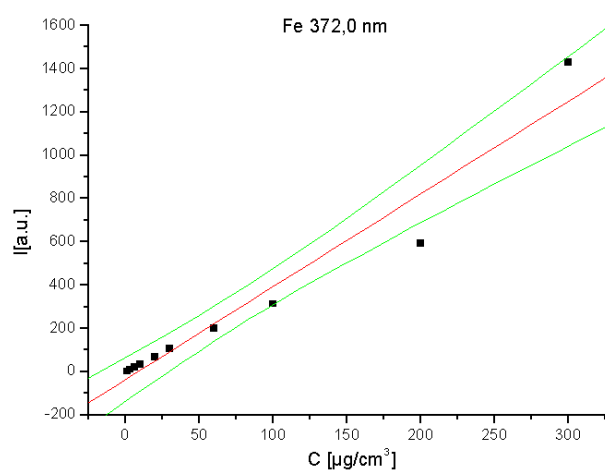
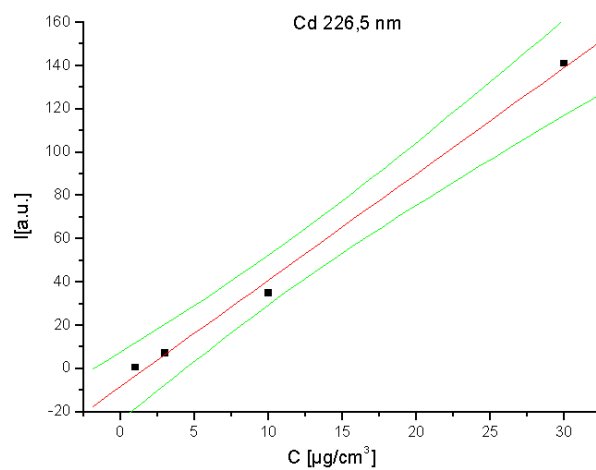
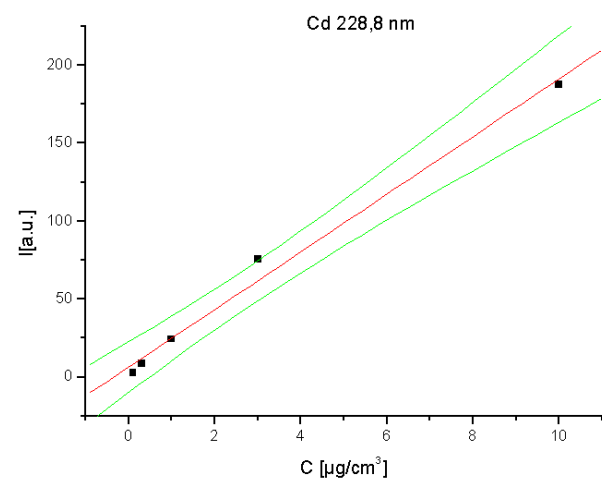
Egykomponensű vizes oldatokkal felvett kalibrációs egyenesek ábrázolása

3.1. Táblázat

Toroidális argon-MIP-pel pneumatikus porlasztásos mintabevitel esetén kapott kalibrációs egyenesek paraméterei , a kimutatási határok (c_L) és a meghatározási határok (c_D) értékei

Elem/vonal [nm]	Lineáris tartomány [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	$A \pm s_A$	$B \pm s_B$	r	s_e/c (reziduális) [%]	c_L [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	c_D [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]
Cd I 228,8	0,1-10	$6,4 \pm 5,1$	$18,5 \pm 1,1$	0,99483	9,5	0,02	0,1
Cd II 226,5	1-30	$-8,1 \pm 3,7$	$4,9 \pm 0,2$	0,99778	7,0	1,0	3,6
Fe I 372,0	1-300	$-35,6 \pm 43,7$	$4,3 \pm 0,4$	0,97428	16,0	2,7	7,4
Fe II 259,9	1-30	$-0,7 \pm 1,0$	$4,14 \pm 0,07$	0,99975	2,4	1,1	9,8

3.2. ábrák: Egykomponensű vizes oldatokkal felvett kalibrációs egyenesek ábrázolása



4. FÜGGELÉK

Az ICP-AES és MIP-AES módszerekkel kapott kimutatási határok összehasonlítása pneumatikus porlasztásos és grafitkemencés elpárolgatótásos mintabevitel esetén (4.1. táblázat)

4.1. táblázat

A kimutatási határok értékei $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ egységben kifejezve ICP-AES és MIP-AES módszerek alkalmazásakor pneumatikus porlasztásos és grafitkemencés párologtatásos mintabevitel esetén

Elem/vonal [nm]	ICP-AES *		Fonális argon-MIP-AES ** Grafitkemencés párologtatás	Toroidális argon MIP-AES		Hélium MIP-AES Grafitkemencés párologtatás
	Pneumatikus porlasztás	Grafitkemencés párologtatás		Pneumatikus porlasztás	Grafitkemencés párologtatás	
Cu I 324,8	0,037	0,01	0,018	-	-	-
Cu II 327,4	-	-	-	-	0,002	-
Cd I 228,8	-	0,008	0,035	0,02	0,006	0,002
Cd II 226,5	0,017	0,006	0,25	1,0	0,03	0,09
Cr I 425,4	-	-	0,03	-	0,03	-
Cr II 267,7	-	-	-	-	0,09	-
Cr II. 283,6	0,017	0,004	0,084	-	-	-
Co I 345,3	-	-	-	-	0,01	-
Co II 238,9	0,02	0,009	-	-	-	-
Fe I 372,0	-	-	0,22	2,7	0,03	-
Fe II 259,9	0,005	0,002	0,09	1,1	0,02	-
Ca I 442,7	-	-	0,077	-	0,08	-
Mg I 285,2	-	-	0,002	-	0,0002	-
Mg II 279,6	0,001	0,0001	0,0024	-	0,0003	-
Mn I 279,4	-	-	0,057	-	0,006	-
Mn II 257,6	0,002	0,0004	0,007	-	0,004	-
Ni I 341,4	-	-	0,076	-	0,02	-
Ni II 227,0	0,18	0,097	-	-	-	-
P I 253,6	-	-	-	-	0,10	0,009
Pb I 405,8	0,56	0,13	0,05	-	0,01	0,001
Pb II 220,4	-	-	-	-	-	0,05
Pb I 217,0	-	-	-	-	-	0,10
Tl I 377,6	0,52	0,086	0,09	-	0,01	-
Zn I 213,8	0,04	0,006	0,01	-	0,003	-

*A.Aziz, J.A.C.Broekaert, F.Leis: Analysis of microamounts of biological samples by evaporation in graphite furnace and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, Spectrochim.Acta, 37 B, 369-379 (1982).

** A.Aziz, J.A.C.Broekaert, F.Leis: Contribution to the analysis of microamounts of biological samples using a combination of graphite furnace and microwave induced plasma atomic emission spectroscopy, Spectrochim.Acta, 37 B, 381-389 (1982).

5. FÜGGELÉK

Hiteles anyagminták elemzési eredményeinek összehasonlítása ICP-AED és MIP-AES módszerek alkalmazásakor grafitkemencés elpárologtatásos mintabevitel esetén (5.1. táblázat)

5.1. táblázat

Hiteles anyagminták elemzési eredményei µg/g egységekben megadva ICP-AES és argon MIP-AES módszerrel grafitkemencés elpárologtatásos mintabevitel esetében

Minta	Elem	Bizonylatolt koncentráció	ICP-AES/GF	Fonalas argon MIP-AES/GF	Toroidális argon MIP-AES/GF
NBS 1577 Bovine liver	Cd	0,27±0,04	0,31±0,04 (-49 %)	-	-
	Cu	193±10	-	225±21 (+7 %)	189±21 (+72 %)
	Fe	268±8	-	-	322±31 (-42 %)
	Mn	10,3±1	9,71±1,36 (+30 %)	8,5±2,6 (+28 %)	-
	Zn	130±13	146,00±12 (-30 %)	128±26 (-38 %)	129±14 (-42 %)
NBS 1571 Orchard leaves	Cu	12±1	-	18±4 (+37 %)	11,9±1,8 (+17 %)
	Fe	300±20	-	-	303±33 (-41 %)
	Mn	91±4	87,3±8,8 (+3 %)	76±10 (+117 %)	-
	Pb	45±3	54,5±7,2 (-4 %)	-	-
	Zn	25±3	21,5±1,8 (-23 %)	20±4 (-52 %)	28±4 (-48 %)

Az elemzések mindhárom módszernél standard addíciós kalibrációval történtek. A zárójelben feltüntetett értékek az egyelemes vizes oldatokban nyerhető vonalintenzitás értékek változását mutatják a minta mátrix hatására.

6. FÜGGELÉK

Az oldatos N₂-gázfejlesztéses mintabeviteli módszerre alapozott MIP-OES ¹⁵N-izotóp meghatározási módszer validálásának részletes adatai

6.1. Táblázat:

Az ¹⁵N-izotóp meghatározás hat különböző időpontban felvett kalibrációs egyenesének paraméterei

6.2. Ábraszorozat:

Az ¹⁵N-izotópmeghatározás hat alkalommal felvett kalibrációs egyenseinek ábrázolása és az ¹⁵N-koncentrációmeghatározás relatív standard deviációjának változása a koncentráció függvényében

6.3. Ábra:

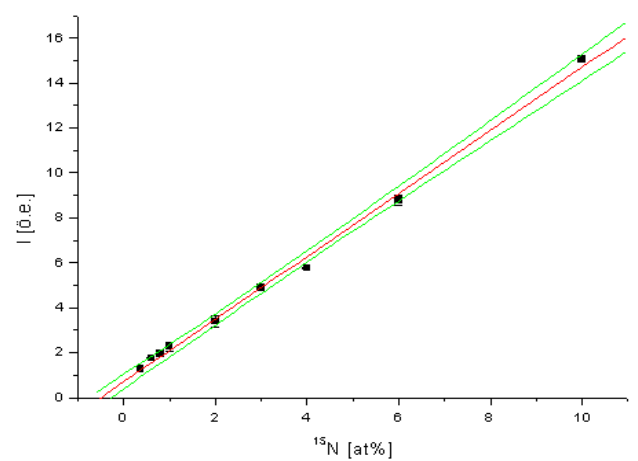
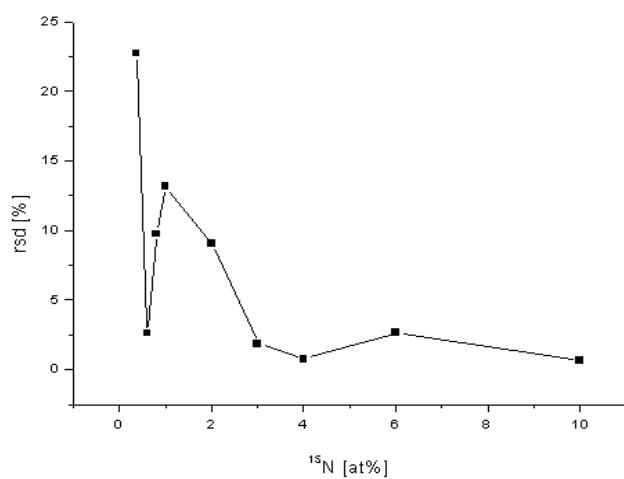
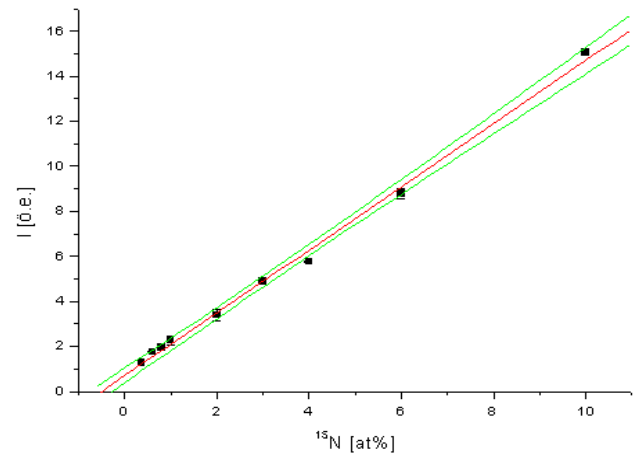
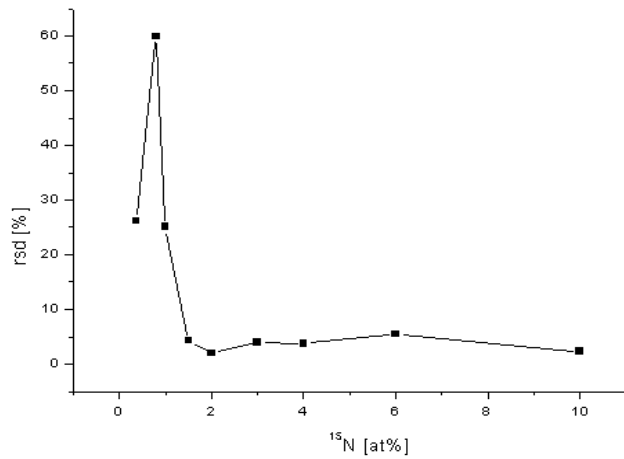
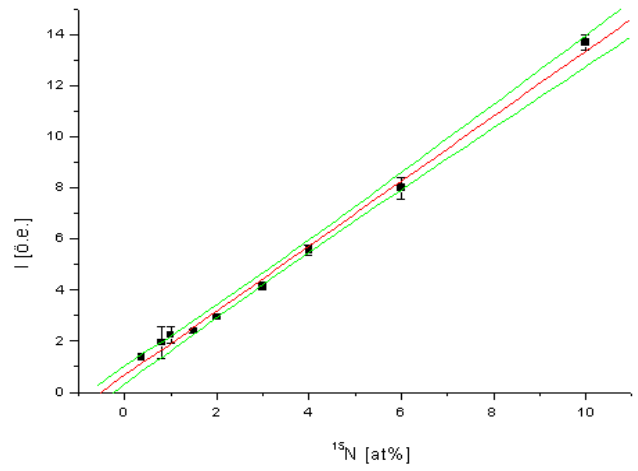
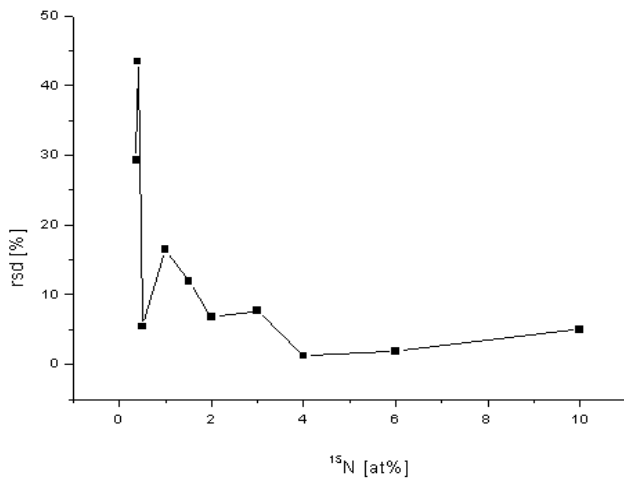
Ötszáz reális minta (növény, talajkivonat) ¹⁵N-koncentrációja meghatározása során kapott relatív standard deviáció értékek változása a koncentráció függvényében

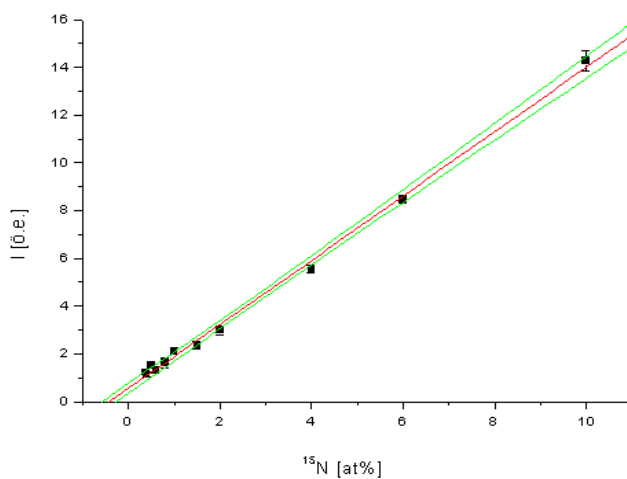
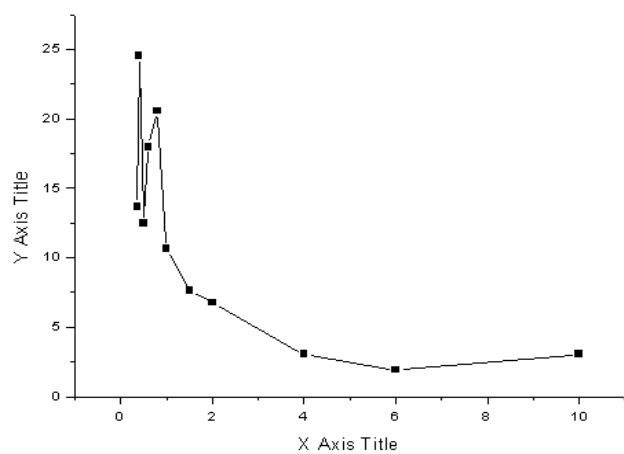
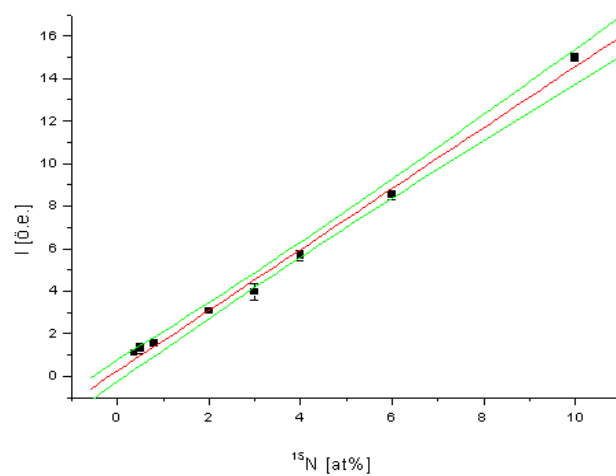
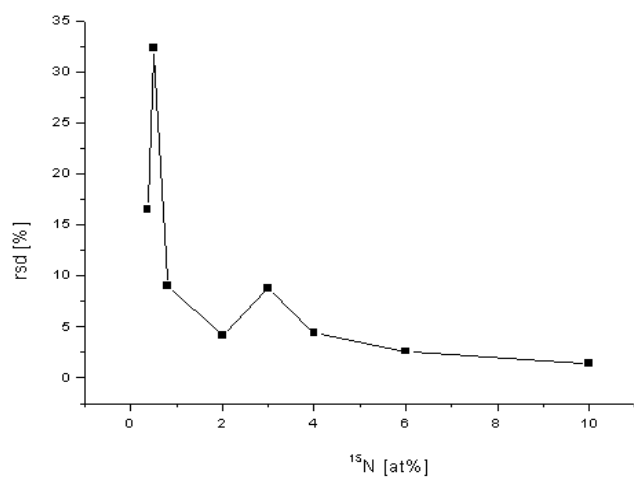
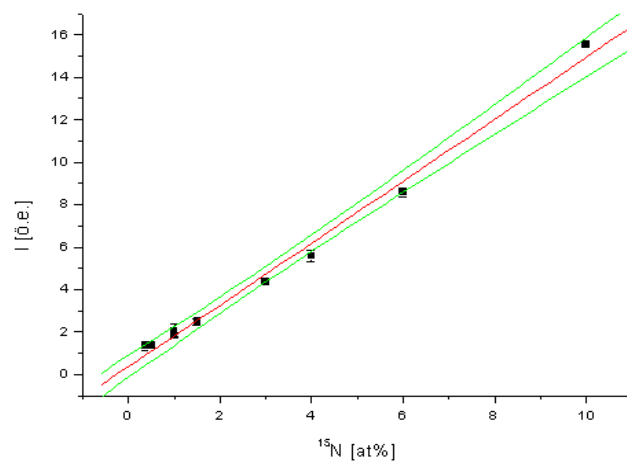
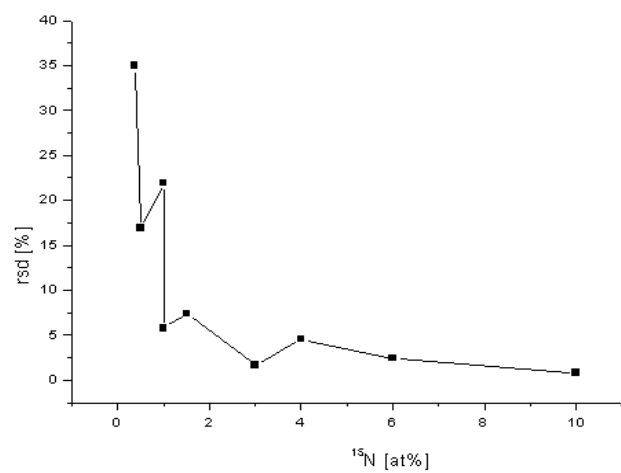
6.1. táblázat

Az ^{15}N izotóp meghatározás kalibrációs egyenesének paraméterei hat különböző időpontban meghatározva

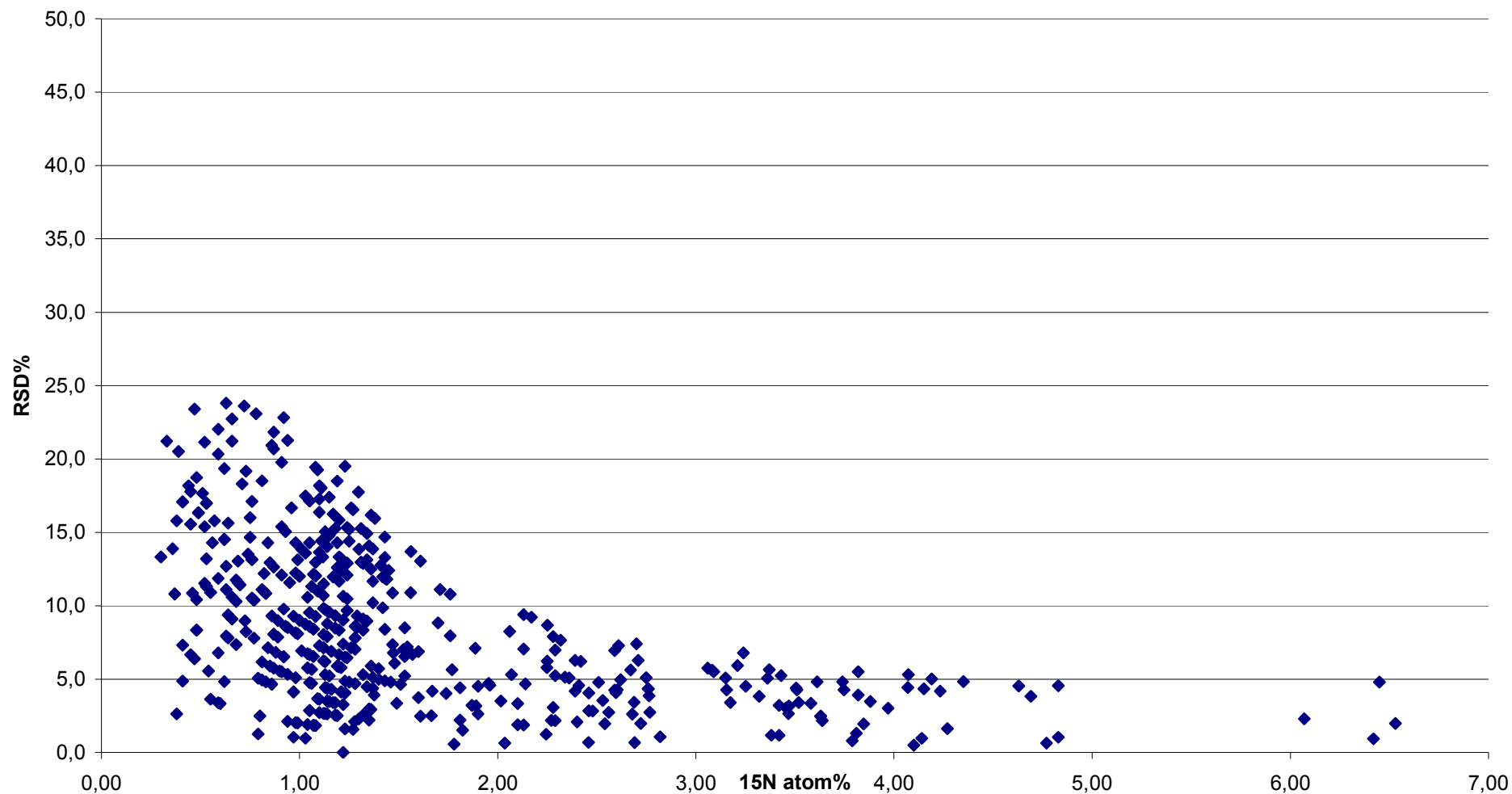
Munkatartomány [^{15}N atom%]	$A \pm s_A$	$B \pm s_B$	r	s_c/c (reziduális) [%]
0,365-10	0,37 \pm 0,22	1,46 \pm 0,05	0,99566	6,4
0,365-10	0,25 \pm 0,21	1,43 \pm 0,05	0,99701	5,4
0,365-10	0,55 \pm 0,10	1,34 \pm 0,03	0,99841	3,6
0,365-10	0,40 \pm 0,12	1,33 \pm 0,03	0,99816	4,0
0,365-10	0,66 \pm 0,15	1,27 \pm 0,04	0,99741	4,8
0,365-10	0,70 \pm 0,14	1,40 \pm 0,03	0,99808	4,2
átlag	0,48 \pm 0,18	1,37 \pm 0,07		

6.2. ábrsorozat: Az ^{15}N -izotópmeghatározás hat alkalommal felvett kalibrációs egyeneseinek ábrázolása és az ^{15}N -koncentrációmeghatározás relatív standard deviációjának változása a koncentráció függvényében





6.3. ábra: Ötszáz reális minta (növény, talajkivonat) ^{15}N -koncentrációja meghatározása során kapott relatív standard deviáció értékek változása a koncentráció függvényében



7. FÜGGELÉK

Nyolc éven keresztül folytatott mezokozmosz méretű tenyészedény modellkísérletben kapott nitrogénmérleg számítások eredményei és a talajatmoszférában tapasztalt nitrogéntartalmú gázfelhalmozódás a tenyészidő folyamán

7.1. Táblázat:

A kukorica jelzőnövények különbség-módszerrel számított nitrogénfelvétele az alkalmazott nitrogénforrás százalékában kifejezve

7.2. Táblázat:

A különbség módszerrel számított nitrogéntartalmú gázfelhalmozódás az alkalmazott nitrogénforrás százalékában kifejezve

7.1. Táblázat

A kukorica jelzőnövények különbség módszerrel számított nitrogénfelvétele a nitrogénforrás %-ában kifejezve
(+C a szerves anyag hozzáadását jelöli, az utóhatás oszlopok utolsó blokkja az összesített felvételt mutatja)

Utóhatás	Kezelés/Év	1991.	1992.	1993.	1994.	1995.	1996.	1997.	1998.
0. év	N-forma VK %								
	nitrát 85	25,2	21,3	57,3	64,5	90,4	77,6	63,9	102
	ammónium 85	23,3	23,2	48,8	62,6	68,4	47,8	35,9	54
	nitrát 65	24,1	11,0	56,0	62,8	87,0	83,3	70,9	101,6
1. év	ammónium 65	19,7	9,5	47,9	74,6	46,6	39,4	44,2	62,2
	nitrát 85	16,1	29,2	0	3,2	Σ0-1 ←			
	ammónium 85	12,9	38,5	0	1,8				
	nitrát 65	5,8	39,1	1,9	10,8				
	ammónium 65	1,6	45,6	0	5,3				
2. év	nitrát 85	20,2	0,7	2,8	67,7				
	ammónium 85	16,2	0,4	0,2	64,4				
	nitrát 65	24,6	1,1	0	73,6				
	ammónium 65	27,3	1,1	0	79,9				
3. év	nitrát 85	0,5	0,4	58,2	Σ0-2 ←				
	ammónium 85	-	3,7	44,3					
	nitrát 65	0,8	2,2	55,7					
	ammónium 65	1,8	1,2	39,8					
Összeg (Σ)	nitrát 85	62,1	51,7	Σ0-3 ←					
	ammónium 85	52,2	65,8						
	nitrát 65	55,4	53,3						
	ammónium 65	49,5	55,0						

Év/Kezelés	1997.	1998.
N-forma VK		
nitrát+C 95	53,8	101,6
ammónium+C 95	30,3	62,2
nitrát+C 65	66,3	120,4
ammónium+C 65	34,6	94,6

7.2. Táblázat

A különbség módszerrel számított nitrogéntartalmú gázfelhalmozódás a tenyészedények talajában az alkalmazott nitrogénforrás %-ában kifejezve

Kezelés/Év	1991.	1992.	1993.	1994.	1995.	1996.	1997.	1998.
N-forma VK % (+növény)								
nitrát 85	9,6	11,4	12,9	13,1	13,3	25,1	12,1	12,3
ammónium 85	22,9	6,9	11,5	13,1	12,1	24,7	12,3	12,0
nitrát 65	13,3	11,2	11,7	12,5	12,8	24,0	11,8	12,2
ammónium 65	20,8	6,8	11,0	11,7	10,9	24,1	11,9	12,0
(-növény) VK %								
nitrát 85	3,3	15,8	22,8	22,9	22,8	22,2	23,9	21,1
ammónium 85	4,9	15,9	21,6	20,6	21,1	21,7	23,5	22,3
nitrát 65	4,6	15,9	21,9	20,4	21,5	21,8	22,9	21,2
ammónium 65	5,4	15,1	21,7	19,6	20,6	20,5	23,0	23,2
(+növény) VK % (+C)								
nitrát 95							13,0	12,1
ammónium 95							12,7	11,8
nitrát 65							12,4	12,0
ammónium 65							11,7	12,0
(-növény) (+C)								
nitrát 95							23,6	22,4
ammónium 95							23,7	23,2
nitrát 65							23,7	22,4
ammónium 65							23,6	23,3

8. FÜGGELÉK

A Cr(III)/Cr(VI) speciációs elemzésére kifejlesztett módszerek kalibrálására és validálására vonatkozó részletes adatok

8.1. Táblázat:

A Cr(III) és Cr(VI) meghatározására különböző mátrixokban és különböző jelfeldolgozás esetén kapott kalibrációs egyenes paraméterei, a kimutatási határok (c_L) és a meghatározási határok (c_D) értékei

8.2. Ábrasorozat:

A Cr(III) és Cr(VI) meghatározására különböző mátrixokban és különböző jelfeldolgozás esetén kapott kalibrációs egyenesek ábrázolása és az egyetlen Cr-specieszt tartalmazó oldatokból végzett koncentrációmeghatározás relatív standard deviációjának változása a koncentráció függvényében

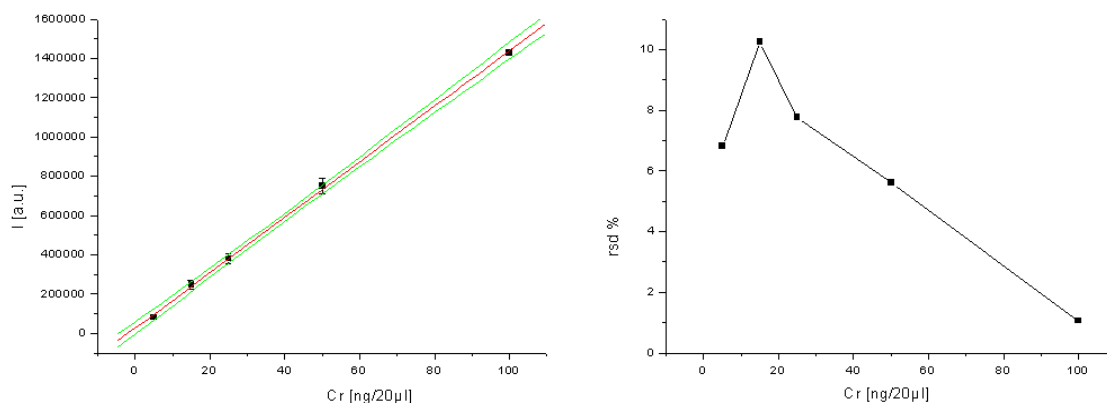
8.1. Táblázat

A Cr(III) és Cr(VI) meghatározására különböző mátrixokban és jelfeldolgozás esetén kapott kalibrációs egyenesek paraméterei, a kimutatási határok (c_L) és a meghatározási határok (c_D) értékei

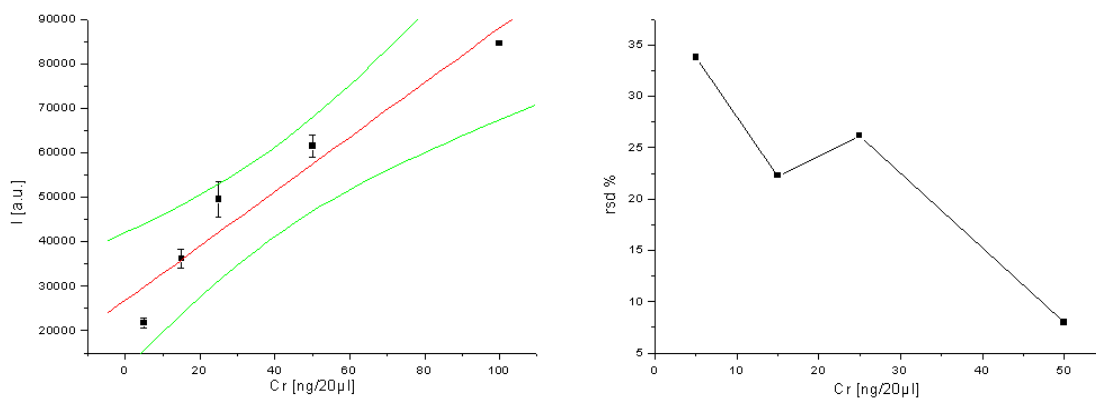
	Munkatartomány [ng/20 μ l]	A $\pm s_A$	B $\pm s_B$	r	c_L [ng/20 μ l]	c_D [ng/20 μ l]	s_c/c (reziduális) [%]
Cr(III)/ICP-AES/vizes oldat	50-200	7623 ± 53944	11455 ± 408	0,99937	-	-	3,1
Cr(VI)/ICP-AES/vizes oldat	50-200	168432 ± 2852	2028 ± 22	0,99994	-	-	0,9
Cr(III)/ICP-AES/elválasztási mátrix	5-100	26302 ± 195	14137 ± 195	0,99972	0,2	0,7	2,1
Cr(VI)/ICP-AES/elválasztási mátrix	5-100	26791 ± 4798	612 ± 93	0,96724	0,4	1	23
Cr(III)/MIP-AES/vizes oldat	50-1000	3744 ± 3144	244 ± 8	0,99620	-	-	5,9
Cr(VI)/MIP-AES/vizes oldat	50-1000	-6945 ± 3457	199 ± 7	0,99734	-	-	5,5
Cr(III)/MIP-AES/elválasztási mátrix	25-250	8673 ± 1229	358 ± 9	0,99938	13	20	2,9
Cr(VI)/MIP-AES/elválasztási mátrix	25-250	4253 ± 402	47 ± 3	0,99621	18	20	7,2
Cr(III)/MIP-AES/vizes oldat/jelintegrálás	20-1000	-6031 ± 2174	751 ± 5	0,99992	4	15	1,1
Cr(VI)/MIP-AES/vizes oldat/jelintegrálás	20-500	-19791 ± 12025	851 ± 49	0,99510	1	10	2,6

8.2. ábraszorozat: A Cr(III) és Cr(VI) meghatározására különböző mátrixokban és különböző jelfeldolgozás esetén kapott kalibrációs egyenesek ábrázolása és az egyetlen Cr-specieszt tartalmazó oldatokból végzett koncentrációmeghatározás relatív standard deviációjának változása a koncentráció függvényében

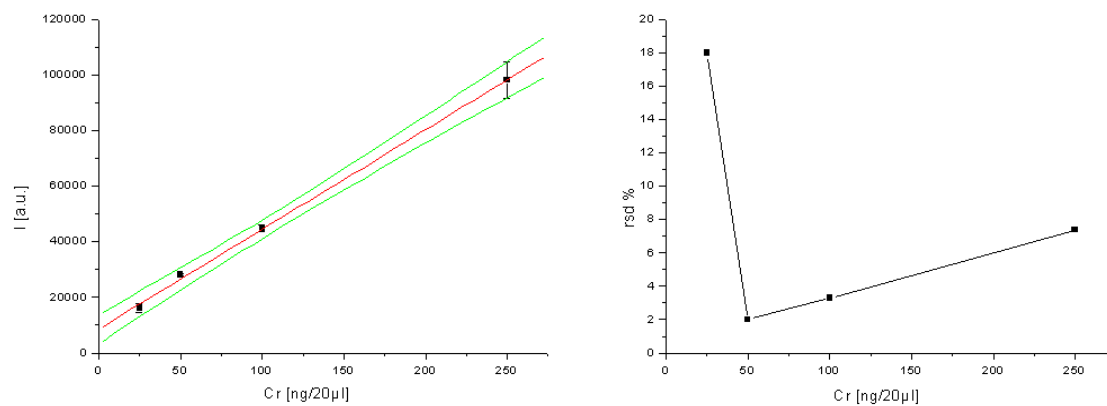
Cr (III) / ICP+AES / Elválasztási mátrix



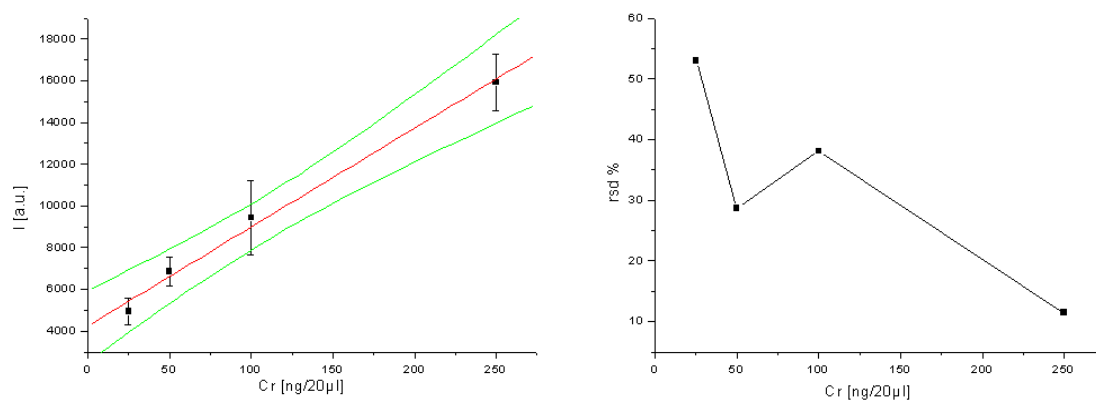
Cr (VI) / ICP-AES / Elválasztási mátrix



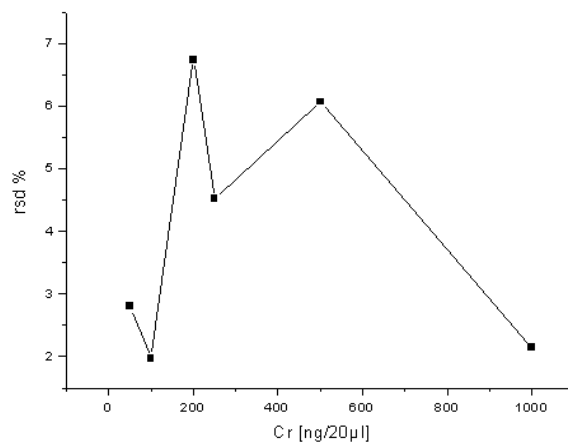
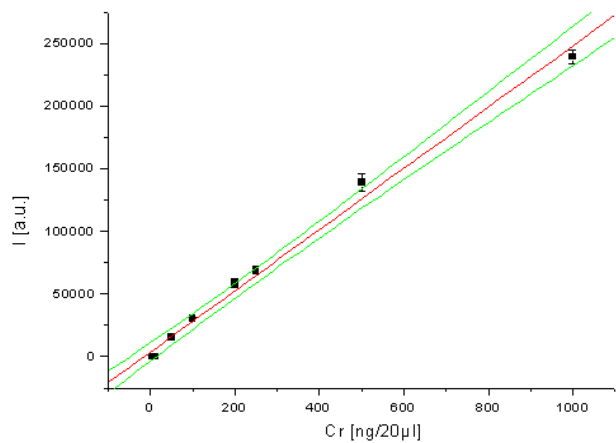
Cr (III) / MIP-AES / Elválasztási mátrix



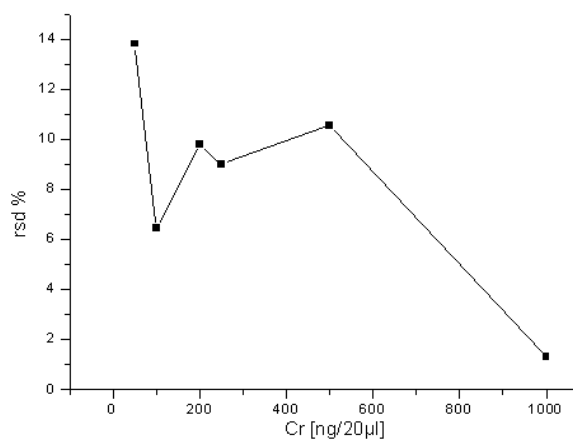
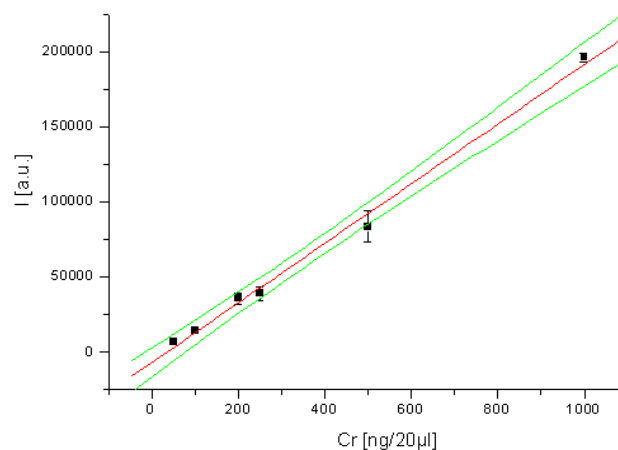
Cr (VI) / MIP-AES / Elválasztási mátrix



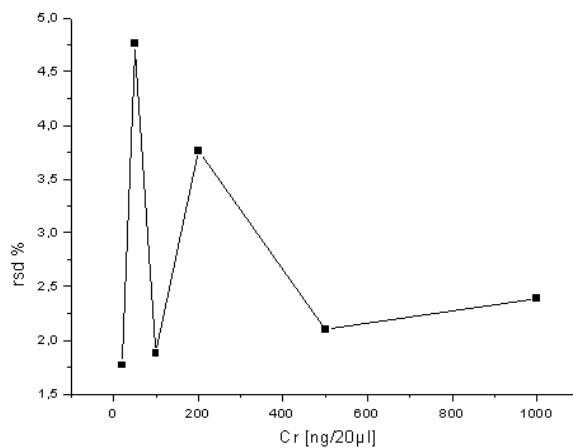
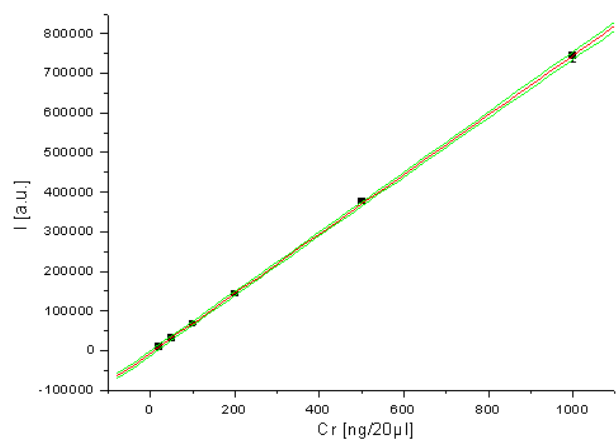
Cr (III) / MIP-AES / Vizes oldat



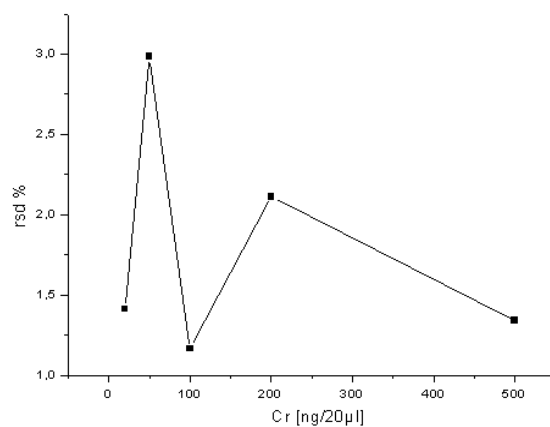
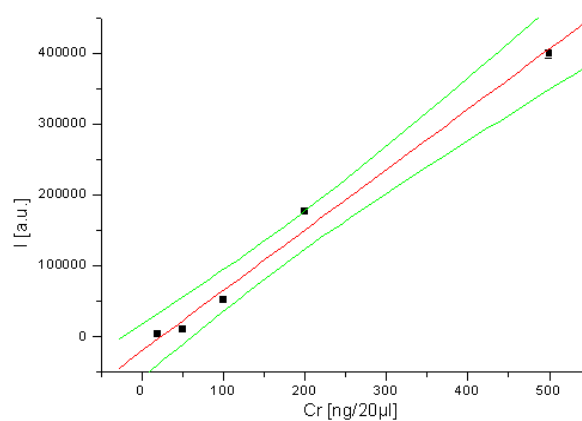
Cr (VI) / MIP-AES / Vizes oldat



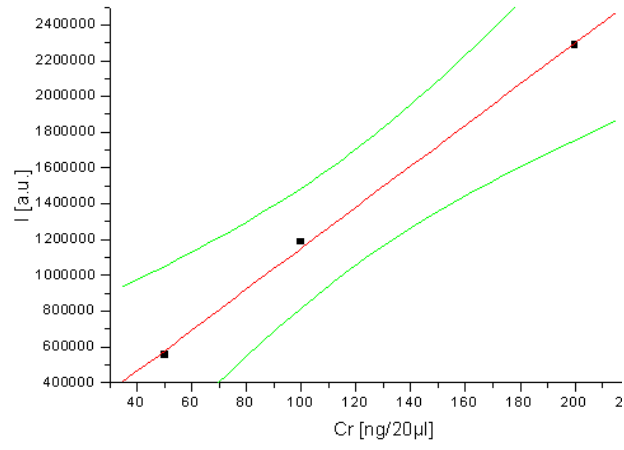
Cr (III) / MIP-AES / Vizes oldat /Jelintegrálás



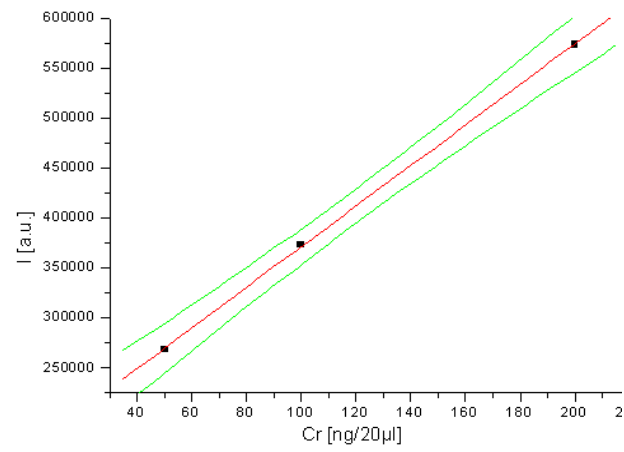
Cr (VI) / MIP-AES / Vizes oldat /Jelintegrálás



Cr (III) / ICP-AES / Vizes oldat



Cr (VI) / ICP-AES / Vizes oldat



9. FÜGGELÉK

Mérsékelt túlnyomáson végzett mikrohullámú feltárási módszer validálásának részletes eredményei

9.1. Táblázat:

Összehasonlító minták elemzési eredményei belső vízhűtéses teflonbombában mikrohullámú roncsolással végzett mintaelőkészítés után. A mért elemkoncentrációk $\mu\text{g/g}$ egységben vannak megadva. Minden feltárást öt ismételtsben végeztünk

9.2. Táblázat:

0,2 g búzaliszt roncsolása különböző berendezésekkel

9.3. ábra:

Feltárás dinamikai kísérlet (Mg)

9.4. ábra:

Feltárás dinamikai kísérlet (Zn)

9.5. ábra:

A visszanyerési % változása különböző tömegű tejpor minta roncsolása esetén

9.6. ábraszorozat:

12 paprikaminta öt ismételtsben végzett feltárása során kapott elemzési eredmények standard deviációja (a) és relatív standard deviációja (b) hagyományos zárt teflonban (z.t.) és a belső hűtésű teflonbombában végzett mikrohullámú (mh) feltárás esetén

9.7. ábraszorozat:

12 paprikalevél minta öt ismételtsben végzett feltárása során kapott elemzési eredmények standard deviációja (a) és relatív standard deviációja (b) hagyományos zárt teflonban (z.t.) és a belső hűtésű teflonbombában végzett mikrohullámú (mh) feltárás esetén

9.8. ábraszorozat:

12 szőlőlevél minta öt ismételtsben végzett feltárása során kapott elemzési eredmények standard deviációja (a) és relatív standard deviációja (b) hagyományos zárt teflonban (z.t.) és a belső hűtésű teflonbombában végzett mikrohullámú (mh) feltárás esetén

9.9. ábraszorozat:

12 paradicsom minta öt ismételtsben végzett feltárása során kapott elemzési eredmények standard deviációja (a) és relatív standard deviációja (b) hagyományos zárt teflonban (z.t.) és a belső hűtésű teflonbombában végzett mikrohullámú (mh) feltárás esetén

9.1. táblázat

Összehasonlító minták elemzési eredményei belső vízűtéses teflonbombában mikrohullámú roncsolással végzett mintaelőkészítés után. A mért elemkoncentrációk $\mu\text{g/g}$ egységben vannak megadva. Minden feltárást öt ismétlésben végeztünk.

Elem	Minta					
	Zöld alga		Spenót		Lucerna	
	mért	összehasonlító	mért	összehasonlító	mért	összehasonlító
K	-	-	71600 \pm 1150	69000	18400 \pm 250	18100 \pm 300
Ca	-	-	16000 \pm 160	16000	6300 \pm 50	6500 \pm 150
Mg	-	-	6280 \pm 200	5980	-	-
Pb	8,7 \pm 1,1	7,1 \pm 1,5	3,7 \pm 0,3	3,6	-	-
Co	2,8 \pm 0,1	2,5 \pm 0,3	-	-	-	-
Ni	24,7 \pm 1,3	33 \pm 6,0	-	-	-	-
Cr	48,7 \pm 1,4	54,2 \pm 6,8	3,7 \pm 0,2	3,7	-	-
Mn	-	-	88 \pm 1,7	85	49,1 \pm 0,8	47,2 \pm 4,2
Fe	-	-	-	-	424 \pm 30	480 \pm 30
Zn	-	-	153 \pm 8,9	144	60,2 \pm 2,5	51,1 \pm 2,8
Cu	-	-	-	-	8,2 \pm 0,3	8,5 \pm 0,4

Minták:

Zöld alga az ISTITUTO SUPERIORE di SANITA összehasonlító mintája (ISS/MMM Nr.2.)

Spenót a Wageningeni Egyetem által szervezett körvizsgálat 757.87.4 számú mintája

Lucerna saját laboratóriumi sokszor elemzett nagy mennyiségben homogenizált minta

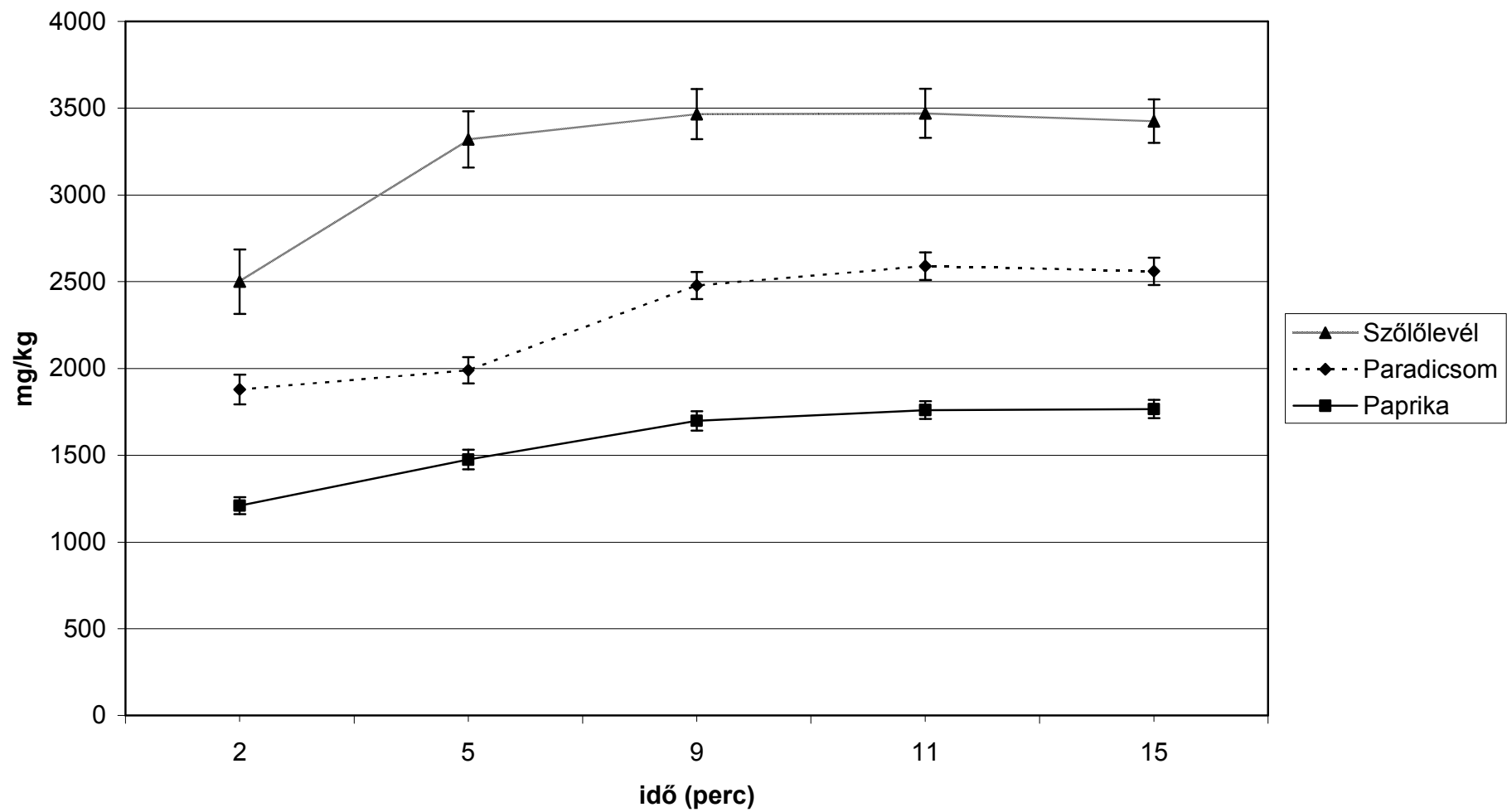
9.2. táblázat

0,2 g búzaliszt roncsolása különböző berendezésekkel

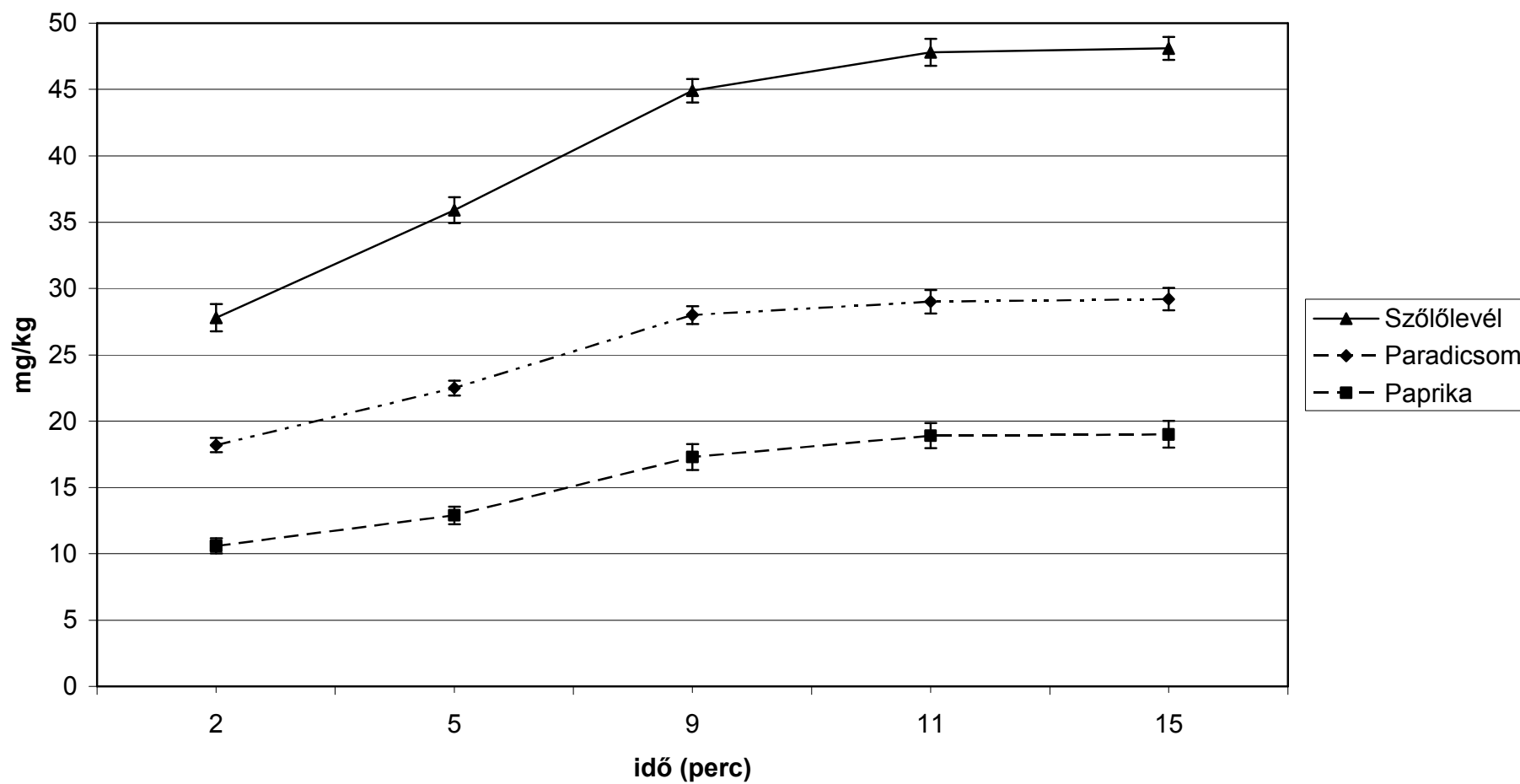
	1 ppm	1 RSD %	2 ppm	2 RSD %	3 ppm	3 RSD %
Al	3,3	11	3,0	7,5	2,9	13
Rb	0,35	13	0,39	10,4	0,32	11,8
Ba	0,74	9	0,77	4,3	0,67	7,6
Ca	200	6,8	209	3,2	189	10,3
Cr	0,37	7,4	0,40	5,5	0,37	6,6
Cu	2,3	11,7	2,4	12,3	1,9	17,3
Fe	7,6	9,1	7,7	10,3	7,3	8,6
K	784	3,2	776	1,5	769	4,4
Mg	140	5,8	149	2,8	138	4,3
Mn	4,3	4,1	4,5	1,7	4	6,3
Na	54	7,7	52,2	5,7	51	9,7
Ni	1,7	7,8	2,1	3,9	1,8	2,9
P	776	4,1	799	2,8	756	6,9
Sr	0,73	11,4	0,66	8,8	0,68	15,2
Zn	4,43	4,8	4,4	3,6	4,2	6,5

1. CEM mikrohullámú roncsoló
2. Zárt teflonbomba (házi)
3. Belső hűtésű teflonbomba (DIGMED)

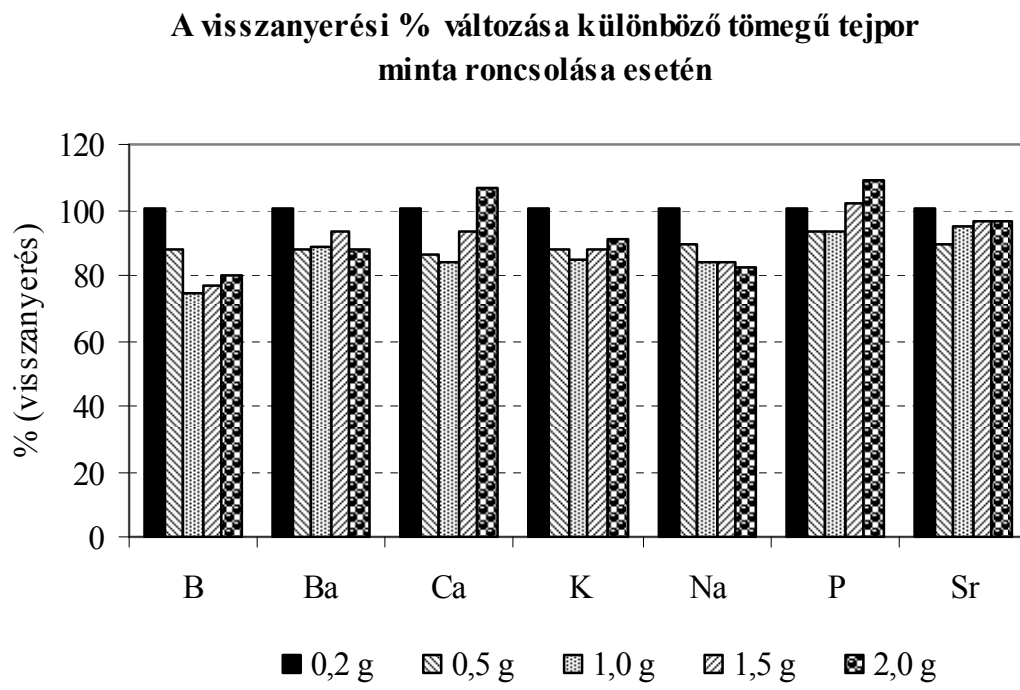
9.3. ábra: Feltárás-dinamikai kísérlet (Mg)



9.4. ábra: Feltárás-dinamikai kísérlet (Zn)



9.5. ábra

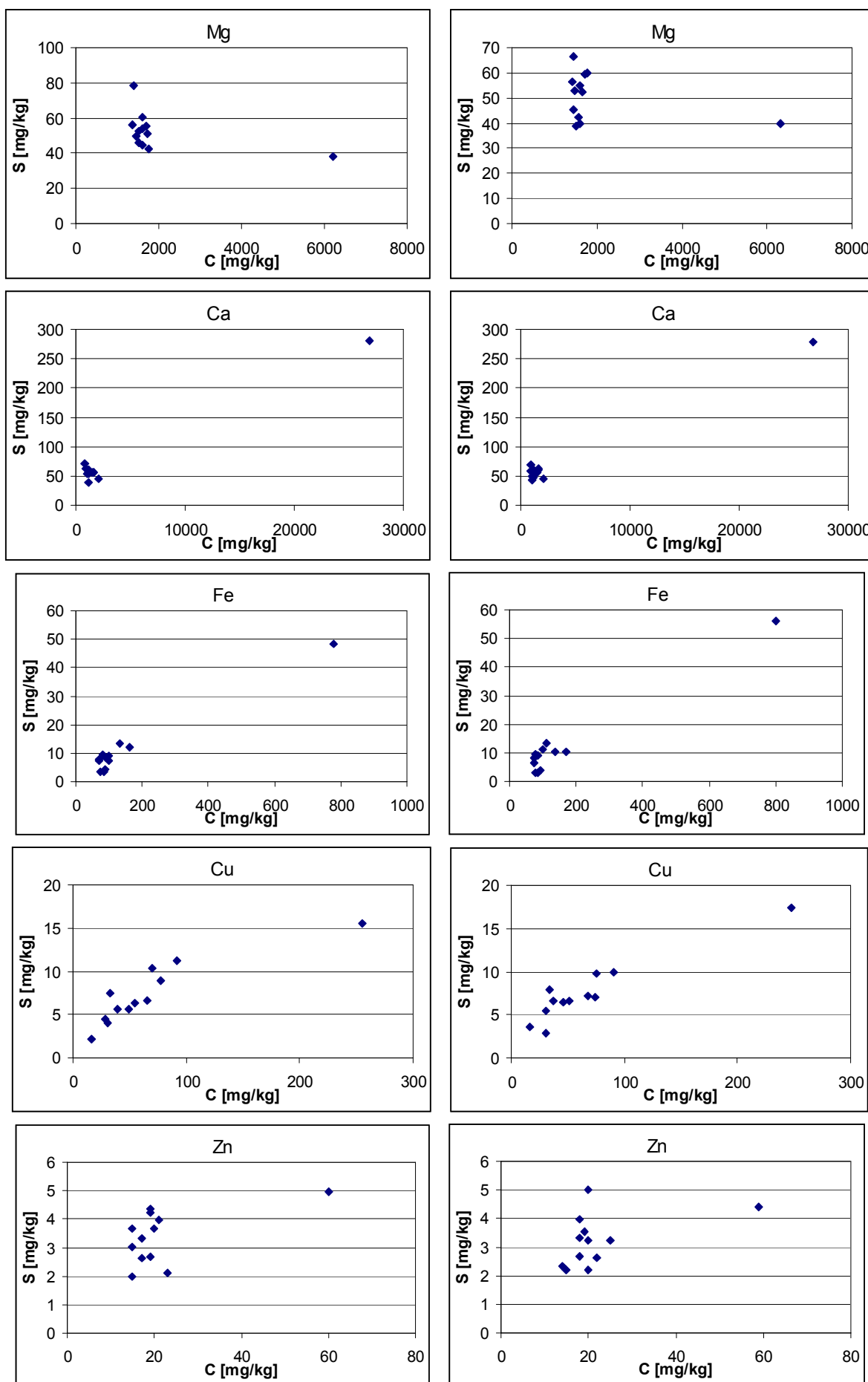


9.6. ábraszorozat: 12 paprikaminta öt ismétlésben végzett feltárása során kapott elemzési eredmények standard deviációja (a) és relatív standard deviációja (b) hagyományos zárt teflonban (z.t.) és a belső hűtésű teflonbombában végzett mikrohullámú (mh) feltárás esetén

a) Standard deviációk értékei

Feltárás : z.t.

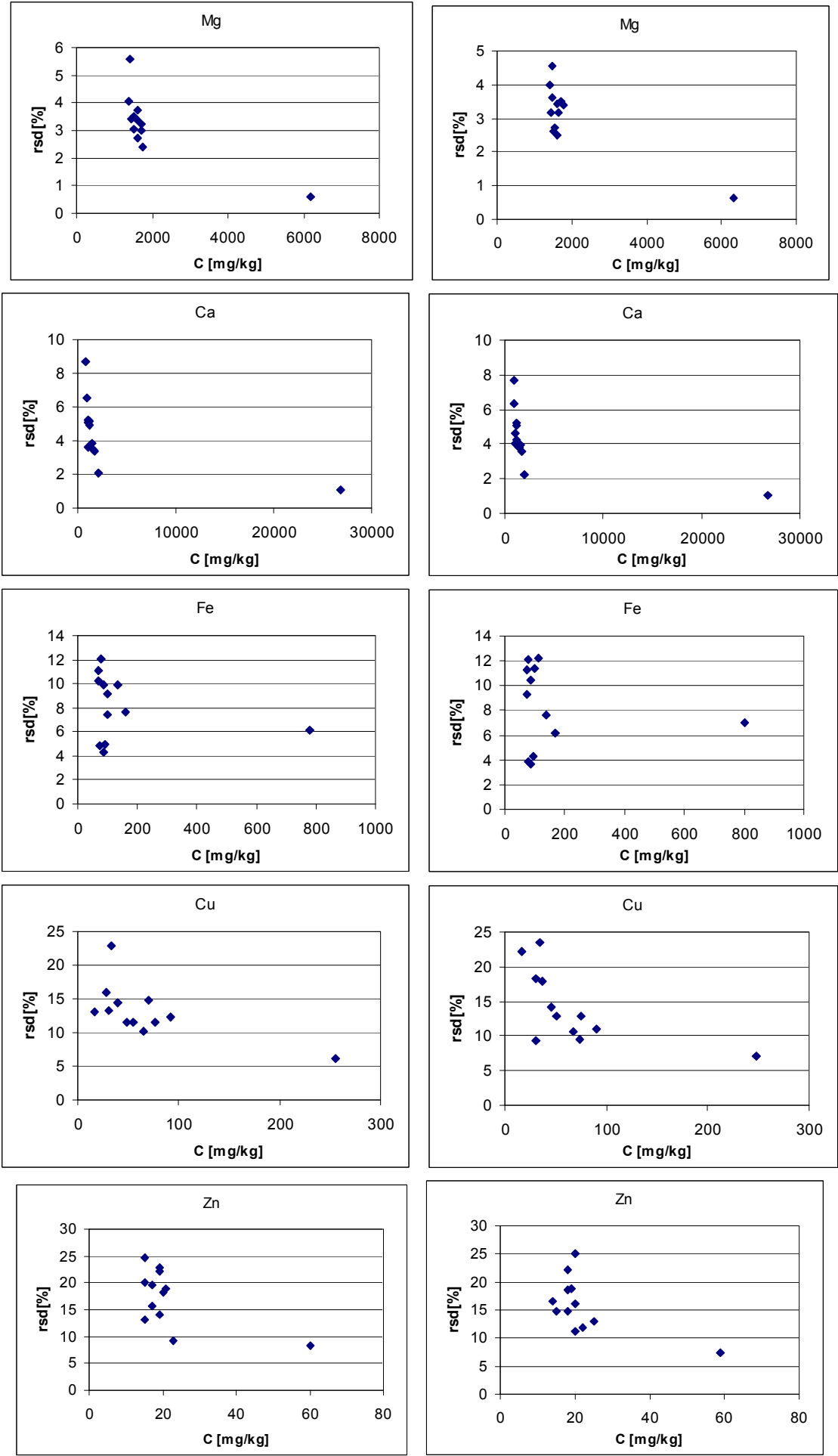
mh



b) Relatív standard deviációk értékei

Feltárás : z.t.

mh

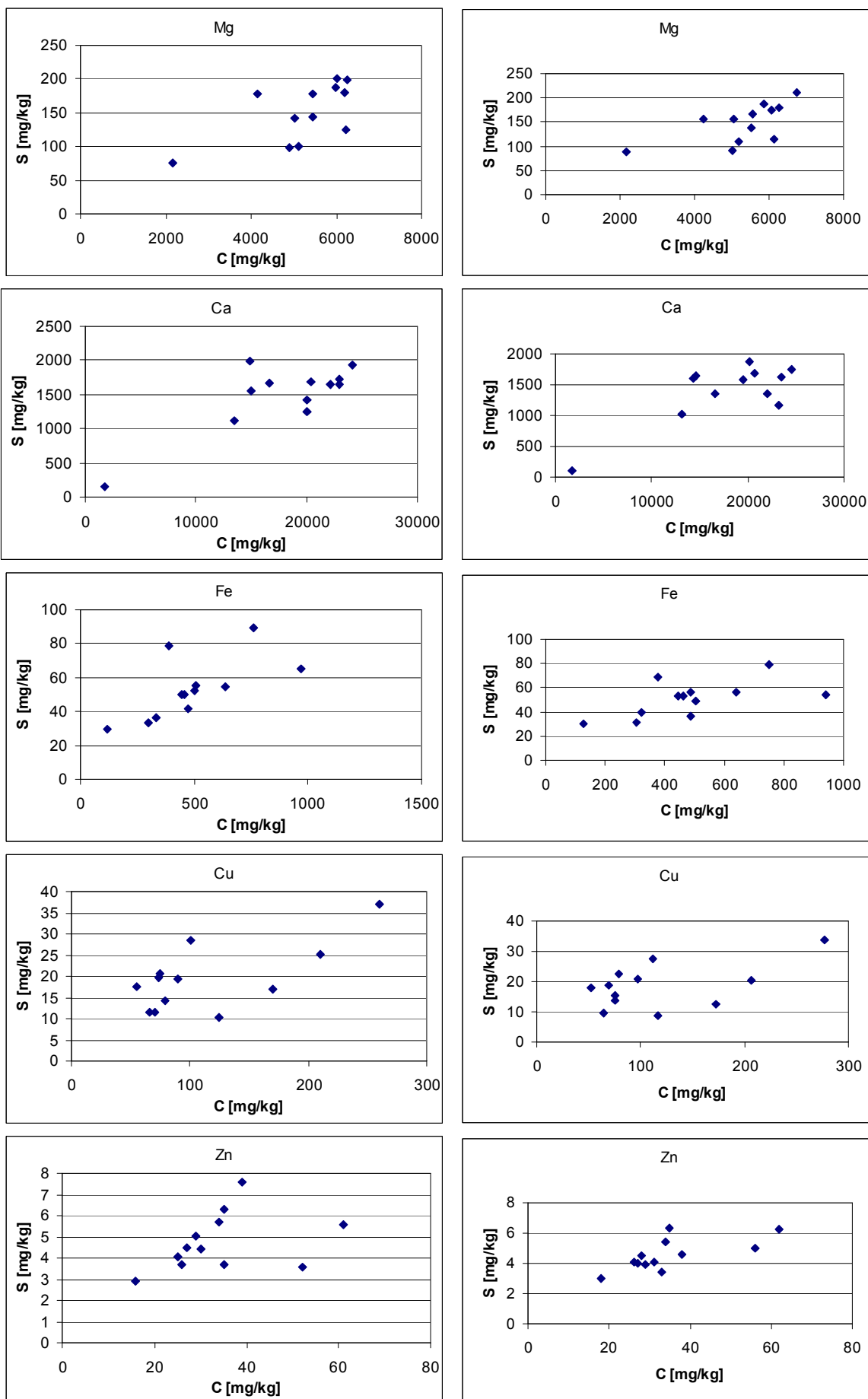


9.7. ábraszorozat: 12 paprikalevél minta öt ismétlésben végzett feltárása során kapott elemzési eredmények standard deviációja (a) és relatív standard deviációja (b) hagyományos zárt teftlonban (z.t.) és a belső hűtésű teftlonbombában végzett mikrohullámú (mh) feltárás esetén

a) Standard deviációk értékei

Feltárás : z.t.

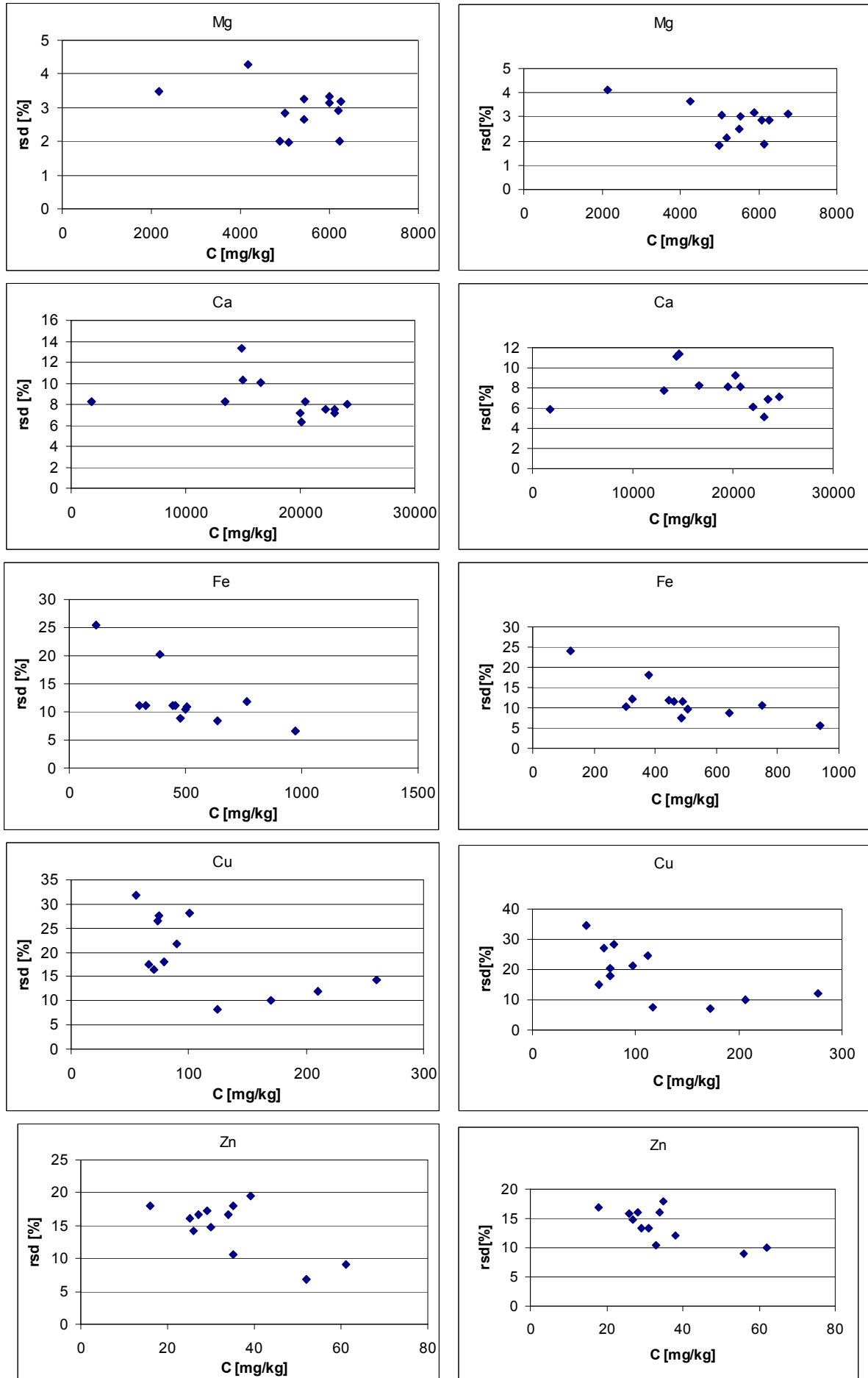
mh



b) Relatív standard deviációk értékei

Feltárás : z.t.

mh

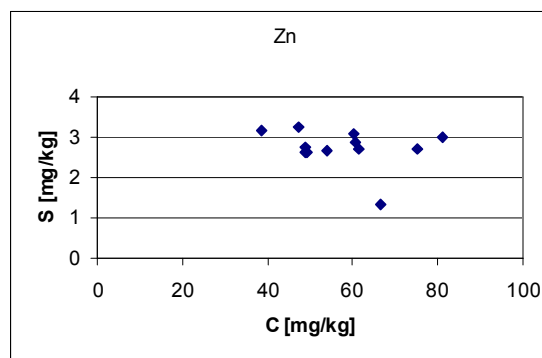
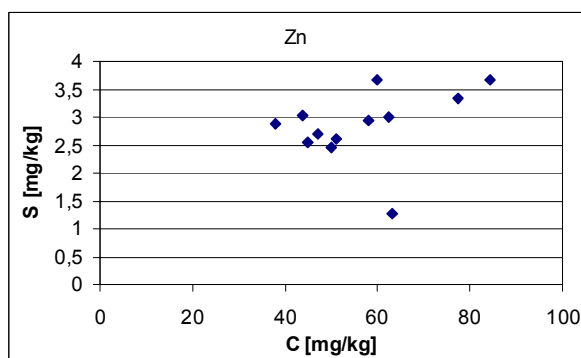
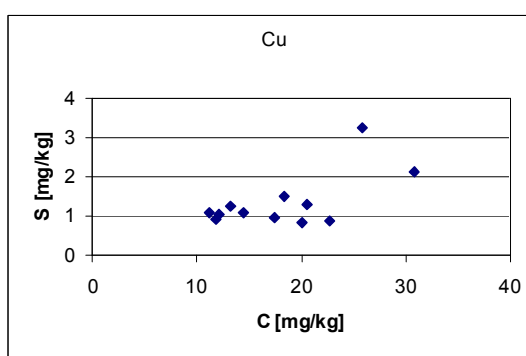
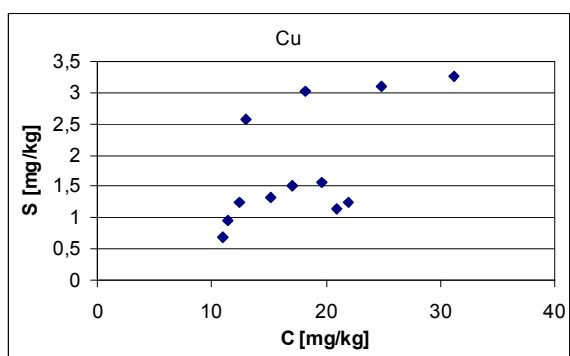
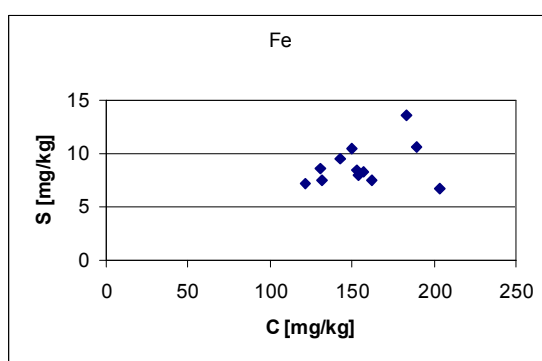
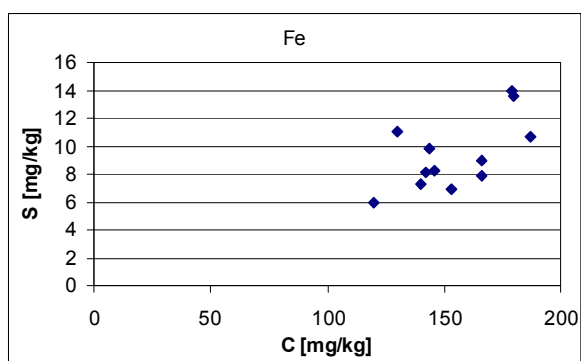
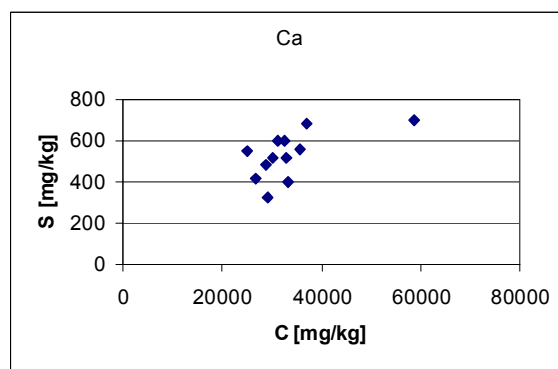
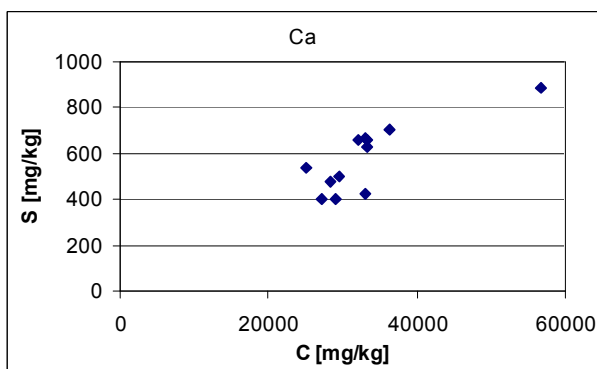
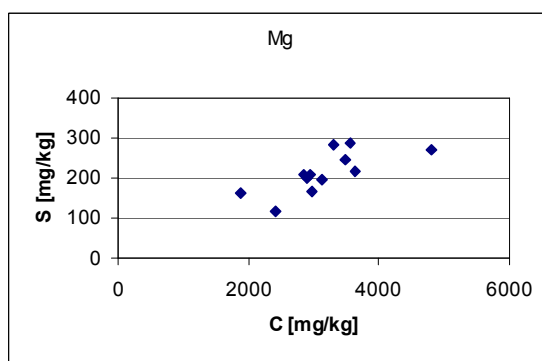
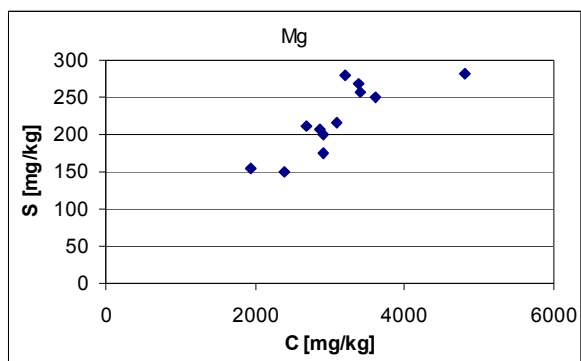


9.8. ábraszorozat: 12 szőlőlevél minta öt ismétlésben végzett feltárása során kapott elemzési eredmények standard deviációja (a) és relatív standard deviációja (b) hagyományos zárt teftlonban (z.t.) és a belső hűtésű teftlonbombában végzett mikrohullámú (mh) feltárás esetén

a) Standard deviációk értékei

Feltárás : z.t.

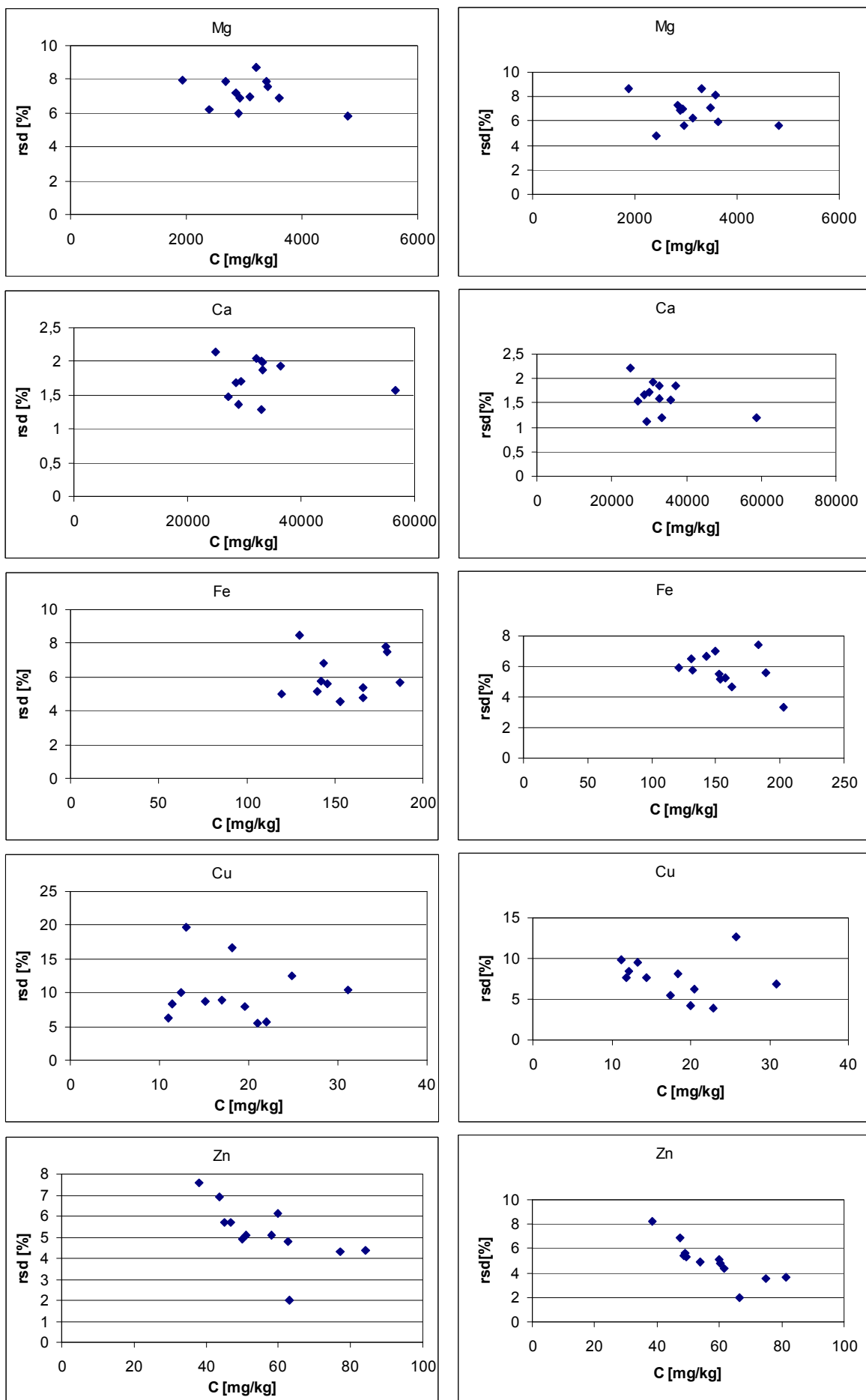
mh



b) Relatív standard deviációk értékei

Feltárás : z.t.

mh

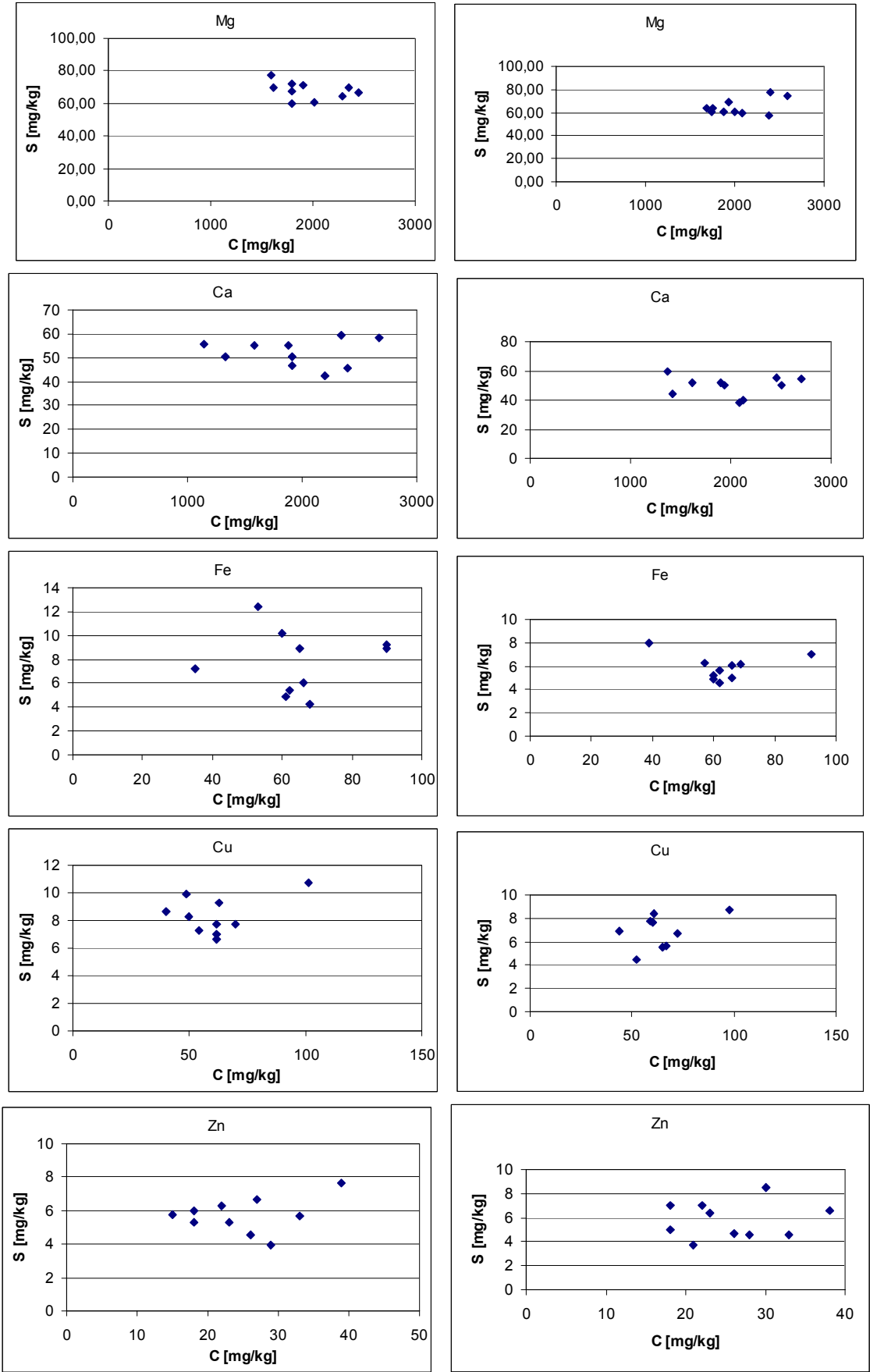


9.9. ábraszorozat: 12 paradicsom minta öt ismételtsben végzett feltárása során kapott elemzési eredmények standard deviációja (a) és relatív standard deviációja (b) hagyományos zárt teflonban (z.t.) és a belső hűtésű teflonbombában végzett mikrohullámú (mh) feltárás esetén

a) Standard deviációk értékei

Feltárás : z.t.

mh



b) Relatív standard deviációk értékei

Feltárás : z.t.

mh

